



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09152701 A**(43) Date of publication of application: **10.06.97**

(51) Int. Cl.

G03C 7/413
G03C 7/00
G03C 7/00
G03C 7/407
G03C 8/40

(21) Application number: **07334187**(22) Date of filing: **30.11.95**(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor:
OKAWA ATSUHIRO
TAKIZAWA HIROO
TSUNODA TOSHIYUKI
TAGUCHI TOSHIKI

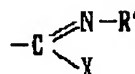
(54) **COLOR DEVELOPING AGENT, SILVER HALIDE
 PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND
 IMAGE FORMING METHOD**

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain satisfactory coloring at the time of development by using a specified color developing agent and to form an image having satisfactory coloring property and a fine hue even when a coupler whose position coupling with the oxidized body of the developing agent has been substd. is used.

SOLUTION: This color developing agent is represented by the formula $R^1-NHNH-Z^1$ (I), wherein Z^1 is acyl, carbamoyl, alkoxycarbonyl, aryloxycarbonyl or a group represented by formula II, R^1 is a 6-membered arom. hetero ring having $\approx 3N$ atoms, the hammett's substituent constant σ_p of a substituent on R^1 is 0-0.9, and in the case of two or more substituents, the sum is 0-1.8. In the formula II, X is $-OR^5$ or $-NR^6R^7$, each of R^4 , R^6 and R^7 is H, alkyl, etc., R^5 is alkyl, aryl, etc., and R^4 and R^5 , R^4 and R^6 or R^6 and R^7 may bond to each other to form a ring.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-152701

(43)公開日 平成9年(1997)6月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 7/413			G 0 3 C 7/413	
7/00	5 1 0		7/00	5 1 0
	5 2 0			5 2 0
7/407			7/407	
8/40	5 0 5		8/40	5 0 5
審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 79 頁)				

(21)出願番号	特願平7-334187	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成7年(1995)11月30日	(72)発明者	大川 敦裕 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72)発明者	滝沢 裕雄 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72)発明者	募田 俊之 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 発色現像主薬、ハロゲン化銀写真感光材料および画像形成方法

(57)【要約】

【課題】発色性および色相が改良された発色現像主薬を提供する。

【解決手段】一般式(Ⅰ)で表わされる発色現像主薬、それを含有したハロゲン化銀カラー感光材料。

一般式(Ⅰ) $R^1 - NHNH - Z^1$

(式中、 Z^1 はアシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基などを表わし、 R^1 は、N原子を3個以上有する6員の芳香族ヘテロ環を表わす。)

【特許請求の範囲】

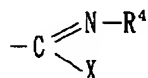
【請求項1】 一般式(I)で表されることを特徴とする発色現像主薬。

一般式(I) $R^1-NH-NH-Z^1$

(式中、 Z^1 はアシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基もしくは一般式(II)で表わされる基を表す。 R^1 は3個以上の窒素原子を有する6員の芳香族ヘテロ環を表わす。また R^1 上の置換基のハメットの置換基定数 σp 値は0以上0.9以下(2つある場合はその和が0以上1.8以下)である。

【化1】

一般式(II)

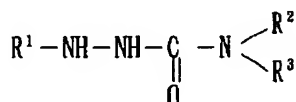


(式中Xは、 $-OR^5$ 基もしくは $-NR^6R^7$ 基を表わす。ここで R^4 、 R^6 、 R^7 はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリール基もしくはヘテロ環基を表わす。 R^5 はアルキル基、アリール基もしくはヘテロ環基を表わす。 R^4 と R^5 もしくは R^6 、または R^6 と R^7 はそれぞれ結合して環を形成してもよい。)

【請求項2】 一般式(III)で表わされることを特徴とする発色現像主薬。

【化2】

一般式(III)



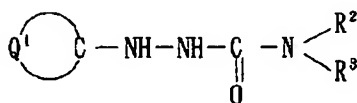
(式中 R^1 は一般式(I)の R^1 と同義である。 R^2 、 R^3 はそれぞれ水素原子もしくは置換基を表わす。)

【請求項3】 像露光されたハロゲン化銀写真感光材料を、一般式(I)で表わされる発色現像主薬の存在下に現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項4】 一般式(IV)で表わされることを特徴とする発色現像主薬。

【化3】

一般式(IV)



(式中 Q^1 はCとともに3個以上の窒素原子を有する6員の芳香族ヘテロ環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。 R^2 、 R^3 は一般式(III)の R^2 、 R^3 と同義である。)

【請求項5】 支持体上に設けられた少なくとも1層の親水性コロイド層中に一般式(I)で表わされる化合物を含有したことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項6】 請求項5に記載のハロゲン化銀写真感光

材料を50℃以上、200℃以下で加熱処理することにより現像を行うことを特徴とする画像形成方法。

【請求項7】 請求項5に記載のハロゲン化銀写真感光材料を溶液中で現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項8】 一般式(I)で表される発色現像主薬を含有する処理液にてハロゲン化銀感光材料を現像することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な発色現像主薬を使用するハロゲン化銀写真感光材料および新規な画像形成法に関するものであり、特に現像時の発色性が良好であるハロゲン化銀写真感光材料および画像形成法に関する。

【0002】

【従来の技術】カラー写真感光材料においては、該材料に露光を与えた後、発色現像することにより、酸化された発色現像主薬とカブラーとが反応し、画像が形成される。この方式においては減色法による色再現法が用いられ、青、緑および赤を再現するためにはそれぞれ補色の関係にあるイエロー、マゼンタおよびシアンの色画像が形成される。

【0003】発色現像は、露光されたカラー写真感光材料を発色現像主薬を溶解したアルカリ水溶液(現像液)中に浸漬することで達成される。しかし、アルカリ水溶液とした発色現像主薬は不安定で経時劣化を起こしやすく、安定した現像性能を維持するには現像液を頻繁に補充する必要があるという問題がある。また、現像主薬を含んだ使用済みの現像液は廃棄処理が必要であり、上述の頻繁な補充とあいまって、大量に排出される使用済みの現像液の処理は大きな問題となっている。このように、現像液の低補充、低排出の達成が強く求められている。

【0004】現像液の低補充、低排出を解決する有効な手段の一つとしては、芳香族第一級アミン現像主薬またはその前駆体を親水性コロイド層中に内蔵する方法があり、内蔵可能な現像主薬としては、例えば、米国特許第803,783号、同3,342,597号、同3,719,492号、同4,060,418号、英国特許第1,069,061号、西独特許1,159,758号、特公昭58-14,671号、同58-14,672号、特開昭57-76,543号、同59-81,643号等に記載の化合物が挙げられる。しかし、これらの芳香族第一級アミン現像主薬またはその前駆体を内蔵したカラー写真感光材料は発色現像時に十分な発色が得られないという欠点を有している。今一つ有効な手段はスルホニルヒドラジン型現像主薬を親水性コロイド中に内蔵する方法であり、内蔵可能な現像主薬としては、例えば、米国特許第4,481,268号、欧州特許第5

45, 491A1号、同第565, 165A1号等に記載の化合物が挙げられる。しかし、ここで挙げられている現像主薬でも、まだ発色現像時に十分な発色が得られず、また、このスルホニルヒドラジン型現像主薬は主薬酸化体とのカップリング位に置換基がついたカブラーを使用した場合にはほとんど発色しないという問題があった。このようにカップリング位に置換基がついたカブラーは無置換のカブラーに比べて、カブラー由来のステインを低減できる、カブラーの活性調節が容易であるなどの長所がある。従って、内蔵しても現像時に十分な発色が得られ、かつ、カップリング位が置換されたカブラーを使用しても発色性の良好な画像が得られる現像主薬が強く望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は新規な発色現像主薬を使用することにより、現像時に十分な発色が得られ、かつ、主薬酸化体とのカップリング位が置換されたカブラーを使用しても発色性が良好で、色相の良い画像が得られるハロゲン化銀写真感光材料および画像形成方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記の構成により達成できた。

(1) 一般式(I)で表わされることを特徴とする発色現像主薬。

(2) 像露光されたハロゲン化銀写真感光材料を、一般式(I)で表わされる発色現像主薬の存在下(例えば主薬は、感光材料中に含有していてもよいし、処理液中に含有していてもよい)、現像することを特徴とする画像形成方法。

(3) 支持体上に設けられた少なくとも1層の親水性コロイド層中に下記一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。好ましくは、カブラーを含有している。

(4) (1)の感光材料を50~200℃で加熱処理することによって現像を行うことを特徴とする画像形成方法。

(5) (1)の感光材料を溶液中で現像することを特徴とする画像形成方法。

(6) 感光材料を露光後、一般式(I)で表わされる発色現像主薬を含有した処理液で処理することを特徴とする画像形成方法。

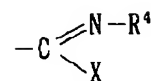
一般式(I) $R^1-NH-NH-Z^1$

(式中Z¹はアシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基もしくは一般式(II)で表わされる基を表す。R¹は3個以上の窒素原子を有する6員の芳香族ヘテロ環を表わす。またR¹上の置換基のハメット置換基定数σ_p値は0以上0.9以下(2つある場合はその和が0以上1.8以下)である。

【0007】

【化4】

一般式(II)



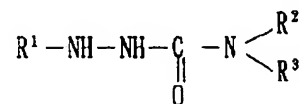
【0008】(式中Xは、-OR⁵基もしくは-NR⁶R⁷基を表わす。ここでR⁴、R⁶、R⁷はそれぞれ水素原子、アルキル基、アリアル基もしくはヘテロ環基を表わす。R⁵はアルキル基、アリアル基もしくはヘテロ環基を表わす。R⁴とR⁵もしくはR⁶、またはR⁶とR⁷はそれぞれ結合して環を形成してもよい。)

【0009】一般式(I)で表わされる発色現像主薬は好ましくは一般式(III)で表わされる。

【0010】

【化5】

一般式(III)



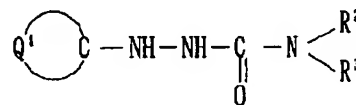
20 【0011】(式中R¹は一般式(I)と同義である。R²、R³はそれぞれ水素原子もしくは置換基を表わす。)

一般式(III)で表わされる発色現像主薬として更に好ましくは一般式(IV)で表わされるものである。

【0012】

【化6】

一般式(IV)



30

【0013】(式中Q¹はCとともに3個以上の窒素原子を有する6員の芳香族ヘテロ環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。R²、R³はそれぞれ一般式(III)と同義である。)

好ましい態様として下記のものがある。

(1) 一般式(I)で表わされる発色現像主薬を含有することを特徴とする拡散転写型ハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(2) 上記(1)の感光材料を熱現像することを特徴とする画像形成方法。

(3) 本発明にかかわる感光材料を処理液で処理する場合には、処理液中に本発明の発色現像主薬を含有しない態様。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明の化合物について詳しく述べる。一般式(I)においてZ¹はアシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基もしくは一般式(II)で表わされる基を表わす。アシル基としては、炭素数1~50のアシル基が好ましく、より好ましくは炭素数は2~40である。

50

具体的な例としては、アセチル基、2-メチルプロパノイル基、シクロヘキシルカルボニル基、n-オクタノイル基、2-ヘキシルデカノイル基、ドデカノイル基、クロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基、4-ドデシルオキシベンゾイル基、2-ヒドロキシメチルベンゾイル基、3-(N-ヒドロキシ-N-メチルアミノカルボニル)プロパノイル基が挙げられる。Z¹ がカルバモイル基である場合に関しては一般式 (III) で詳述する。

【0015】アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基としては炭素数2~50のアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基が好ましく、より好ましくは炭素数は2~40である。具体的な例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソブチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、4-オクチルオキシフェノキシカルボニル基、2-ヒドロキシメチルフェノキシカルボニル基、2-ドデシルオキシフェノキシカルボニル基などが挙げられる。Z¹ が一般式 (II) で表わされる基の場合、Xは-OR、基もしくは-NR₆R、基を表わす。ここでR⁴、R⁵、R⁷ はそれぞれ水素原子、アルキル基(メチル、イソプロピル、シクロヘキシル、オクチル、ドデシル、ヘキサデシルなど)、アリール基(フェニル、1-ナフチル、2-ナフチルなど)、もしくはヘテロ環基(2-ピリジル、3-ピラゾリル、2-チアゾリル、2-ベンゾチアゾリルなど)を表わす。R⁵ はアルキル基、アリール基もしくはヘテロ環基を表わし、具体例としてはR⁴、R⁶、R⁷ の説明で挙げたものと同じである。R⁴ とR⁵ もしくはR⁶、またはR⁶ とR⁷ はそれぞれ結合して環を形成してもよく、形成する環として好ましくは3ないし8員環であり、より好ましくは5ないし6員環である。R⁴、R⁶、R⁷ としては好ましくは水素原子、アルキル基、

アリール基であり、特に好ましくは水素原子またはアルキル基である。R⁵ として好ましくはアルキル基またはアリール基であり、好ましくはアルキル基である。

R⁴、R⁵、R⁶、R⁷ がアルキル基を表わすとき炭素数は1以上40以下であり、好ましくは1以上30以下であり、更に好ましくは1以上20以下である。またR⁴、R⁵、R⁶、R⁷ がアリール基を表わすとき、炭素数は6以上40以下であり、好ましくは6以上30以下であり、更に好ましくは6以上20以下である。またR⁴、R⁵、R⁶、R⁷ がヘテロ環基を表わすとき、炭素数は1以上30以下であり、好ましくは2以上20以下である。またR⁴、R⁵、R⁶、R⁷ はそれぞれ置換基を有していても良く、置換基としては後述X¹、X²の置換基として示したものが挙げられる。一般式 (I) においてR¹ は3個以上の窒素原子(好ましくは3~4個の窒素原子)を有する6員の芳香族ヘテロ環を表わす。このR¹ で示される芳香族ヘテロ環は置換基を有してもよく、好ましくは1~2個である。好ましくはR¹ が以下の式で表わされるものである。

【0016】

【化7】

一般式 (V)



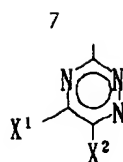
【0017】ここでQ¹ はCとともに、3個以上の窒素原子を有する6員の芳香族ヘテロ環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。また一般式 (III) で表わされる化合物として好ましくは以下 (D-1) ~ (D-9) で表わされるものであり、より好ましくは (D-1)、(D-2)、(D-4)、(D-5) であり、特に好ましくは (D-1) と (D-2) である。

【0018】

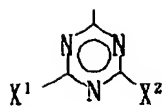
【化8】

(5)

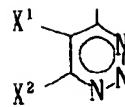
8



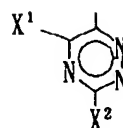
(D-1)



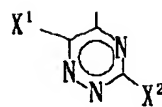
(D-2)



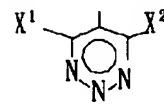
(D-3)



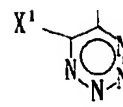
(D-4)



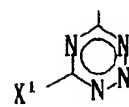
(D-5)



(D-6)



(D-7)



(D-8)



(D-9)

(空いている結合手は-NH-NH-Z¹基との結合位置を表わす。)

【0019】式中X¹、X²は水素原子または置換基を表す。ここで置換基の例としては、炭素数1~50の直鎖または分岐、鎖状または環状のアルキル基(例えば、トリフルオロメチル、メチル、エチル、プロピル、ヘプタフルオロプロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、t-ペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル等)、炭素数2~50の直鎖または分岐、鎖状または環状のアルケニル基(例えばビニル、1-メチルビニル、シクロヘキセン-1-イル等)、総炭素数2~50のアルキニル基(例えば、エチニル、1-プロピニル等)、炭素数6~50のアリール基(例えば、フェニル、ナフチル、アントリル等)、炭素数1~50のアシルオキシ基(例えば、

【0020】アセトキシ、テトラデカノイルオキシ、ベンゾイルオキシ等)、炭素数1~50のカルバモイルオキシ基(例えば、N、N-ジメチルカルバモイルオキシ等)、炭素数1~50のカルボンアミド基(例えば、ホルムアミド、N-メチルアセトアミド、アセトアミド、N-メチルホルムアミド、ベンツアミド等)、炭素数1~50のスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ドデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド等)、炭素数1~50のカルバモイル基(例えば、N-メチルカルバモイル、

N、N-ジエチルカルバモイル、N-メシルカルバモイル等)、炭素数0~50のスルファモイル基(例えば、N-ブチルスルファモイル、N、N-ジエチルスルファモイル、N-メチル-N-(4-メトキシフェニル)スルファモイル等)、炭素数1~50のアルコキシ基(例えば、レトキシ、プロボキシ、イソプロボキシ、オクチルオキシ、t-オクチルオキシ、ドデシルオキシ、2-(2,4-ジ-t-ペンチルフェノキシ)エトキシ等)、炭素数6~50のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ、4-メトキシフェノキシ、ナフトキシ等)、炭素数7~50のアリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル、ナフトキシカルボニル等)、

【0021】炭素数2~50のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル等)、炭素数1~50のN-アシルスルファモイル基(例えば、N-テトラデカノイルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル等)、炭素数1~50のアルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクチルスルホニル、2-メトキシエチルスルホニル、2-ヘキシルデシルスルホニル等)、炭素数6~50のアリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル、p-トルエンスルホニル、4-フェニルスルホニルフェニルスルホニル等)、炭素数2~50のアルコキシカルボニル

アミノ基（例えば、エトキシカルボニルアミノ等）、炭素数7～50のアリールオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ、ナフトキシカルボニルアミノ等）、炭素数0～50のアミノ基（例えばアミノ、メチルアミノ、ジエチルアミノ、ジイソプロピルアミノ、アニリノ、モルホリノ等）、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、スルホ基、メルカプト基等）、炭素数1～50のアルキルスルフィニル基（例えば、メタンスルフィニル、オクタンスルフィニル等）、炭素数6～50のアリールスルフィニル基（例えば、ベンゼンスルフィニル、4-クロロフェニルスルフィニル、p-トルエンスルフィニル等）、炭素数1～50のアルキルチオ基（例えば、

【0022】メチルチオ、オクチルチオ、シクロヘキシルチオ等）、炭素数6～50のアリールチオ基（例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ等）、炭素数1～50のウレイド基（例えば、3-メチルウレイド、3,3-ジメチルウレイド、1,3-ジフェニルウレイド等）、炭素数2～50のヘテロ環基（ヘテロ原子としては例えば、窒素、酸素およびイオウ等を少なくとも1個以上含み、3ないし12員環の単環、縮合環で、例えば、2-フリル、2-ピラニル、2-ピリジル、2-チエニル、2-イミダゾリル、モルホリノ、2-キノリル、2-ベンツイミダゾリル、2-ベンゾチアゾリル、2-ベンゾオキサゾリル等）、炭素数1～50のアシル基（例えば、アセチル、ベンゾイル、トリフルオロアセチル等）、炭素数0～50のスルファモイルアミノ基（例えば、N-ブチルスルファモイルアミノ、N-フェニルスルファモイルアミノ等）、炭素数3～50のシリル基（例えば、トリメチルシリル、ジメチル- α -ブチルシリル、トリフェニルシリル等）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）が挙げられる。上記の置換基はさらに置換基を有していてもよく、その置換基の例としてはここで挙げた置換基が挙げられる。また X^1 、 X^2 は互いに結合して縮合環を形成しても良い。

【0023】置換基の炭素数に関しては50以下が好ましいが、より好ましくは42以下であり、最も好ましく

は34以下である。また1以上が好ましい。（D-1）～（D-6）における X^1 、 X^2 のハメットの置換基定数 σ_p 値の和は0以上1.80以下であり、好ましくは0.1以上1.60以下であり、更に好ましくは0.15以上1.40以下である。また（D-7）～（D-9）における X^1 のハメット置換基定数 σ_p 値は0以上0.9以下であり、好ましくは0.05以上0.8以下であり、更に好ましくは0.07以上0.7以下である。ここで σ_p 値の値（和）がこれらの範囲より小さいと発色性が十分でないなどの問題があり、逆に大きいと化合物自体の合成、入手性等が困難になり、化合物の安定性が低下するなどの問題が生じる。

【0024】なお、ハメットの置換基定数 σ_p 、 σ_m については、例えば稲本直樹著「ハメット則—構造と反応性—」（丸善）、「新実験化学講座14・有機化合物の合成と反応V」2605頁（日本化学会編、丸善）、仲矢忠雄著「理論有機化学解説」217頁（東京化学同人）、ケミカル・レビュー（91巻）、165～195頁（1991年）等の成書に詳しく解説されている。

【0025】一般式（III）における R^2 、 R^3 は水素原子または置換基を表し、置換基の具体例としては X^1 、 X^2 について述べたものと同じ意味を表すが、好ましくは水素原子または炭素数1～50の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6～50の置換もしくは無置換のアリール基、炭素数1～50の置換もしくは無置換のヘテロ環基であり、さらに好ましくは R^2 、 R^3 の少なくとも一方は水素原子である。

【0026】本発明の主薬を感光材料に内蔵させる場合には、 Z^1 、 $R^1 \sim R^7$ の少なくとも1つの基にバラスト基を有していることが好ましい。また処理液中に含有させる場合には、 Z^1 、 $R^1 \sim R^7$ の少なくとも1つの基に親水基を有していることが好ましい。

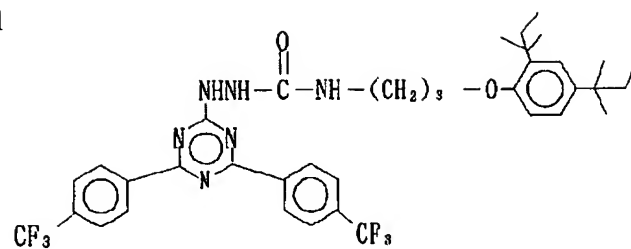
【0027】つぎに本発明で用いられる新規な発色現象主薬を具体的に示すが、本発明の範囲はこれら具体例に限定されるものではない。

【0028】

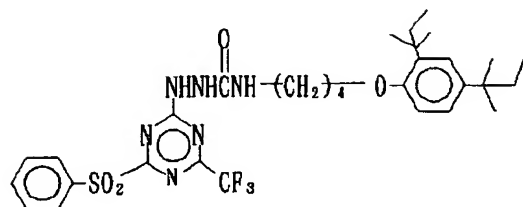
【化9】

11
D-1

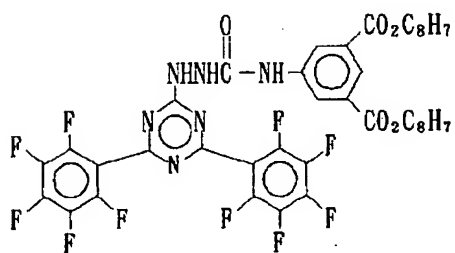
12



D-2



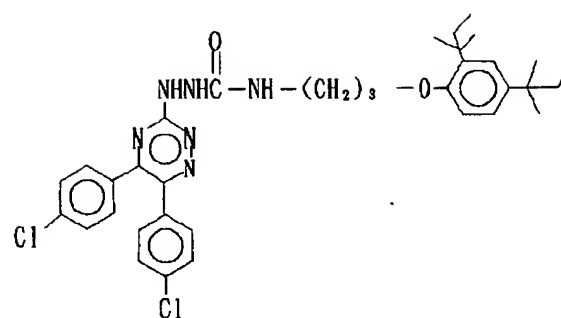
D-3



【0029】

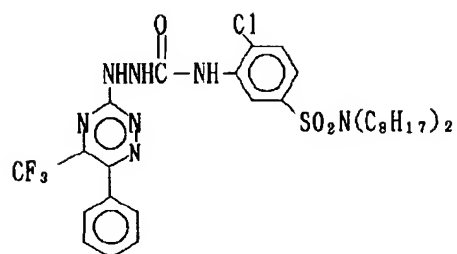
【化10】

13
D-4

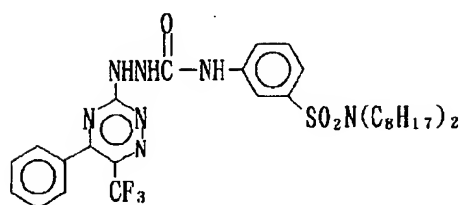


14

D-5



D-6

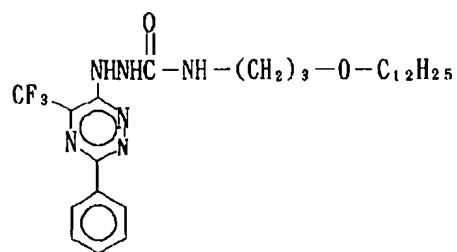


[0030]

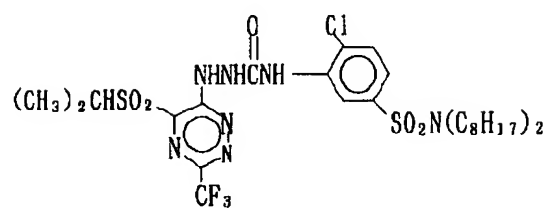
[0111]

D-7¹⁵

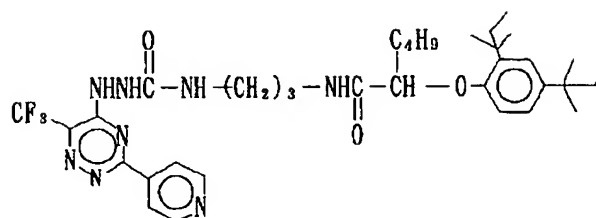
16



D-8



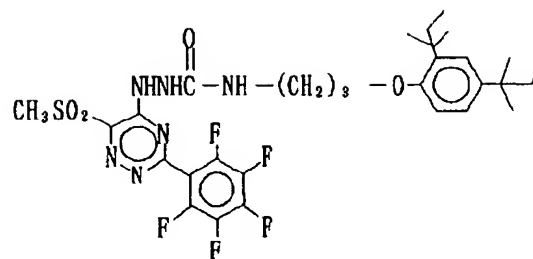
D-9



【0031】

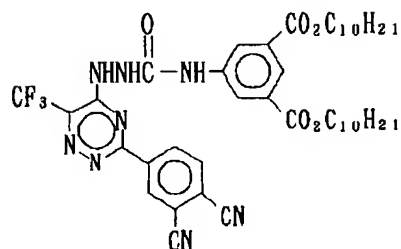
【化12】

17
D-10

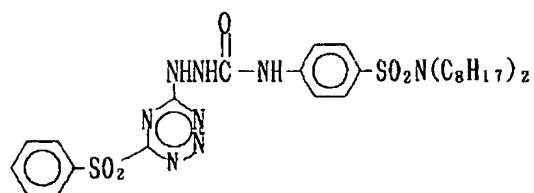


18

D-11



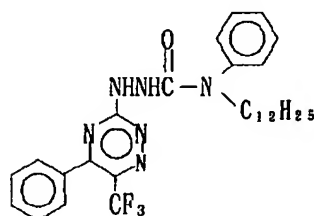
D-12



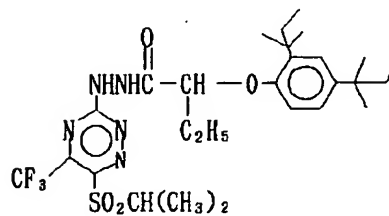
【0032】

* * 【化13】

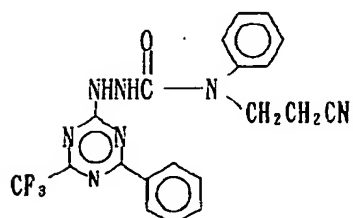
D-13



D-14



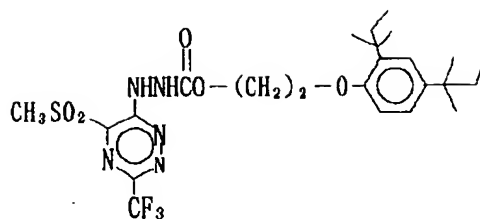
D-15



【0033】

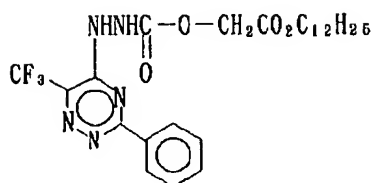
【化14】

19
D-16

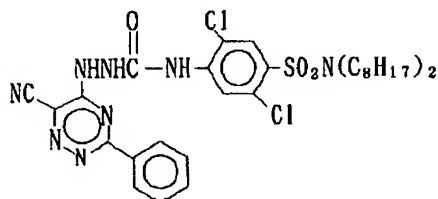


20

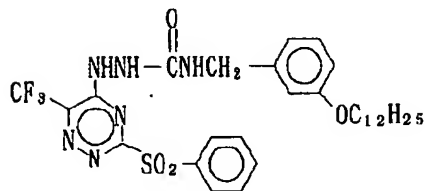
D-17



D-18



D-19



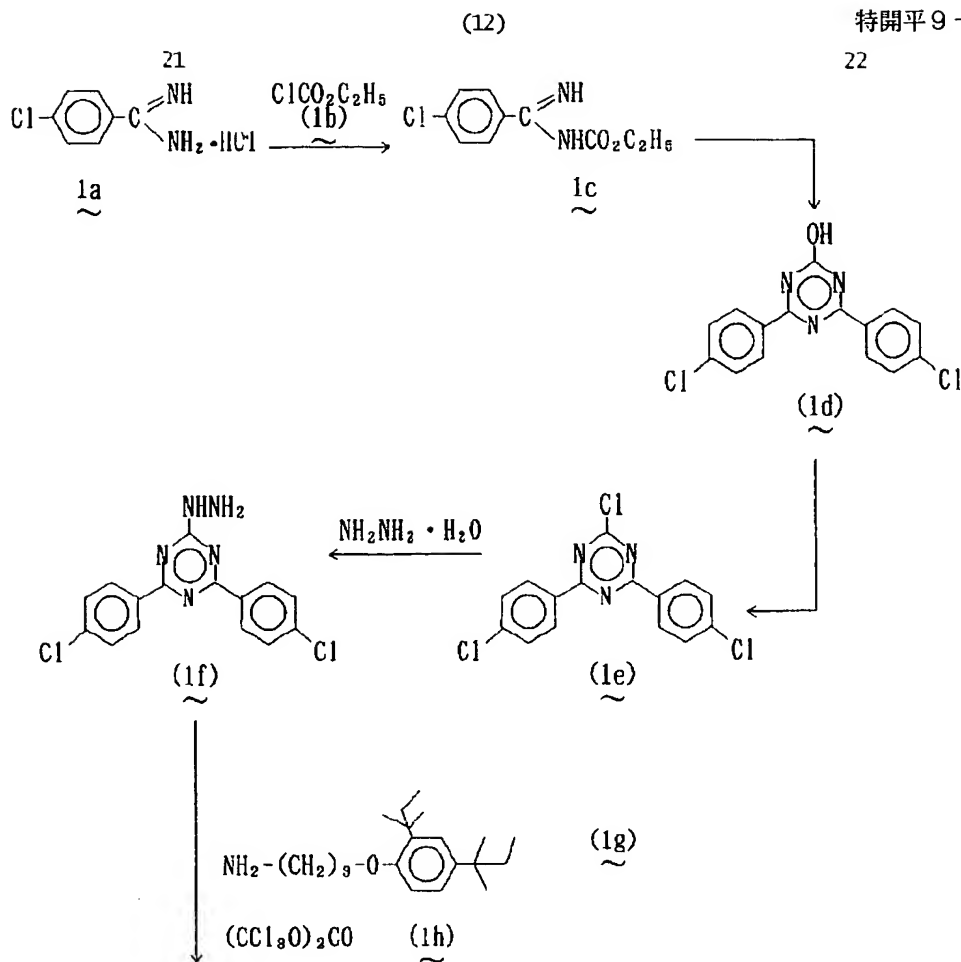
【0034】本発明の発色現象主薬は種々の方法によって合成することができ、例えば米国特許第4,481,268号や特願平7-49287号、同7-55204号、A. R. Katritzky 編 “Comprehensive Heterocyclic Chemistry”, 第3巻 (Pergamon Press, 19

84年)等を参考にすることができる。本発明で用いられる化合物のうち代表的な合成例を以下に示す。

(合成例1) 例示化合物D-1の合成

【0035】

【化15】

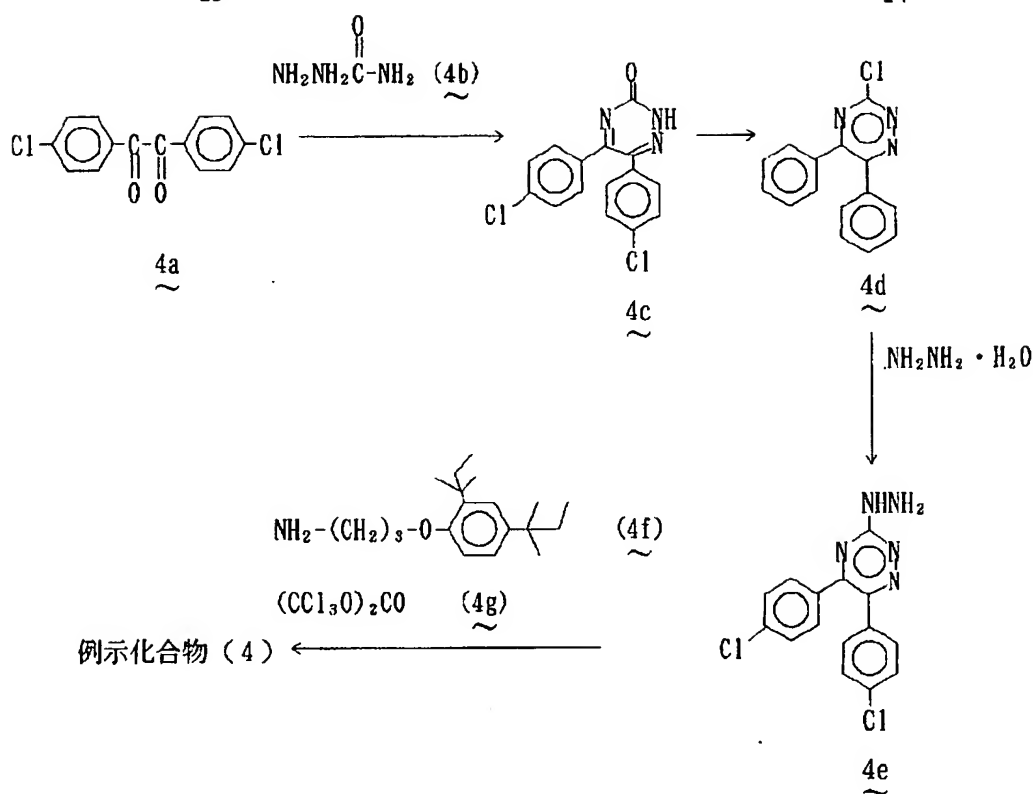


【0036】1a (0.1 mol) とテトラメチルグアニジン (0.2 mol) をアセトニトリル中で混合し、そこに1b (0.1 mol) を加え室温で2時間反応させた。そこに水を加え酢酸エチルにて2回抽出した。有機層を硫酸マグネシウムにて乾燥、濃縮することにより1cを91%の収率で得た。次に1c (0.09 mol) を160℃に2時間加熱して生成した結晶にN,N-ジメチルアセトアミドを加え室温で1時間攪拌した後、水を加え、結晶を濾取することにより1dの粗結晶を70%の収率で得た。1d (0.06 mol) をアセトニトリル (120 ml) 中、オキシ塩化リン (0.18 mol) と還流下3時間反応させ、室温に冷却後氷水にかけた。析出した結晶を濾取、水洗することにより1eを90%の収率で得ることができた。

【0037】1e (0.05 mol) とテトラヒドロフラン (100 ml) の混合物にヒドラジン-水和物 (0.2

5 mol) を加え室温で1時間反応させた後溶媒を減圧下留去した。そこに水を加え、析出した結晶を濾取することにより1fの粗結晶を (0.025 mol、純品として換算した値) 得た。次に1h (0.0122 mol) のテトラヒドロフラン (200 ml) 溶液を氷冷し、そこに1g (0.0367 mol) とトリエチルアミン (0.0734 mol) を加え2時間反応させた。そこに1fの粗結晶 (0.025 mol) を加え、室温で3時間反応させた。その後反応液に水と酢酸エチルを加え水層を除去し、更に有機層を1N塩酸で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮して得られた残渣を質量分析計にて分析したところ、例示化合物D-1が生成している事を確認できた。

【0038】(合成例2) 例示化合物D-4の合成
【0039】
【化16】



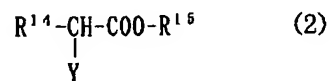
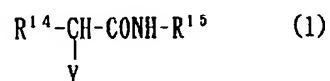
【0040】4b (0.2 mol) と4a (0.2 mol) をエタノール (200 ml) 中で混ぜ、そこにナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液 (ナトリウムメトキシド0.04 mol 相当量) を加え9時間還流した。溶媒を減圧下留去した後、水を加えた。析出した結晶を濾取することにより4c (0.14 mol) を得た。4c (0.045 mol) をアセトニトリル (100 ml) 中オキシ塩化リン (0.135 mol) と還流下4時間反応させ、室温に冷却後氷水にかけた。析出した結晶を濾取、水洗することにより4d (0.04 mol) を得た。このものを合成例1と同様にヒドラジンの一水和物、4f、4gと反応させることにより例示化合物D-4を得ることができた。

【0041】本発明の発色現象主薬は酸化カップリング反応によって色素を形成する化合物(カブラー)とともに使用する。このカブラーは主薬酸化体とのカップリング位が無置換のカブラーであっても置換されたカブラーであっても良いが、本発明では置換されたカブラーが好ましい。カブラーの具体例は、セオリー・オブ・フォトグラフィック・プロセス(4th.Ed., T. H. James 編集, Macmillan, 1977)291~334頁、および354~361頁、特開昭58-12353号、同58-149046号、同58-149047号、同59-11114号、同59-124399号、同59-174835号、同59-231539号、同59-231540号、同60-2951号、同60-14242号、同60-23474号、同60-66249号などに詳しく記載されている。

【００４２】本発明に好ましく用いられるカブラーの例を以下に列挙する。本発明に好ましく使用されるカブラーとしては、以下の一般式（１）～（１２）に記載するような構造の化合物がある。これらはそれぞれ一般に活性メチレン、ピラゾロン、ピラゾロアゾール、フェノール、ナフトール、ピロロトリアゾールと総称される化合物であり、当該分野で公知の化合物である。

【0043】

【化 17】



[0 0 4 4]

【化18】



*【0045】
【化19】



* 10



30

40

50

ラゾリルチオ、1, 3, 4-チアジアゾリルチオ、1, 3, 4-オキサジアゾリルチオ、ペンツイミダゾリルチオ等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、ヘキサデシルチオ等)、アルキルスルホニルオキシ基(例えば、メタンスルホニルオキシ等)、アリールスルホニルオキシ基(例えば、ベンゼンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ等)、カルボンアミド基(例えば、アセタミド、トリフルオロアセタミド等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド等)、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル等)、アリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル等)、アルキルスルフィニル基(例えば、メタンスルフィニル等)、アリールスルフィニル基(例えば、ベンゼンスルフィニル等)、アリーラゾ基(例えば、フェニルアゾ、ナフチルアゾ等)、カルバモイルアミノ基(例えば、N-メチルカルバモイルアミノ等)などである。

【0048】Yは置換基により置換されていても良く、Yを置換する置換基の例としては $X^1 \sim X^5$ で述べたものが挙げられる。Yは好ましくはハロゲン原子、アリー

ルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基である。

【0049】一般式(1)～(4)において、 R^{14} と R^{15} 、 R^{14} と R^{16} は互いに結合して環を形成しても良い。一般式(5)は5-ピラゾロン系カブラーと称されるカブラーを表し、式中、 R^{17} はアルキル基、アリール基、アシル基またはカルバモイル基を表す。 R^{18} はフェニル基または1個以上のハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基またはアシルアミノ基が置換したフェニル基を表す。

【0050】一般式(5)で表される5-ピラゾロン系カブラーの中でも R^{17} がアリール基またはアシル基、 R^{18} が1個以上のハロゲン原子が置換したフェニル基のものが好ましい。これらの好ましい基について詳しく述べると、 R^{17} はフェニル基、2-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、2-クロロ-5-テトラデカンアミドフェニル基、2-クロロ-5-(3-オクタデセニル-1-スクシニイミド)フェニル基、2-クロロ-5-オクタデシルスルホンアミドフェニル基または2-クロロ-5-(2-(4-ヒドロキシ-3- α -ブチルフェノキシ)テトラデカンアミド)フェニル基等のアリール基またはアセチル基、2-(2, 4-ジ- α -ベンチルフェノキシ)ブタノイル基、ベンゾイル基、3-(2, 4-ジ- α -アミルフェノキシアセトアミド)ベンゾイル基等のアシル基であり、これらの基はさらに置換基を有しても良く、それらは炭素原子、酸素原子、窒素原子またはイオウ原子で連結する有機置換基またはハロゲン原子である。Yについては前述したものと同一意味である。 R^{18} は2, 4, 6-トリクロロフェニル基、

2, 5-ジクロロフェニル基、2-クロロフェニル基等の置換フェニル基が好ましい。

【0051】一般式(6)はピラゾロアゾール系カブラーと称されるカブラーを表し、式中、 R^{19} は水素原子または置換基を表す。 Q^3 は窒素原子を2～4個含む5員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、該アゾール環は置換基(縮合環を含む)を有しても良い。一般式(6)で表されるピラゾロアゾール系カブラーの中でも、発色色素の分光吸収特性の点で、米国特許第4, 500, 630号に記載のイミダゾ〔1, 2-b〕ピラゾール類、米国特許第4, 500, 654号に記載のピラゾロ〔1, 5-b〕-1, 2, 4-トリアゾール類、米国特許第3, 725, 067号に記載のピラゾロ〔5, 1-c〕-1, 2, 4-トリアゾール類が好ましい。置換基 R^{19} 、 Q^3 で表されるアゾール環の置換基の詳細については、例えば、米国特許第4, 540, 654号明細書中の第2カラム第41行～第8カラム第27行に記載されている。好ましくは特開昭61-65245号に記載されているような分岐アルキル基がピラゾロトリアゾール基の2, 3または6位に直結したピラゾロアゾールカブラー、特開昭61-65245号に記載されている分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカブラー、特開昭61-147254号に記載されているアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基を持つピラゾロアゾールカブラー、特開昭62-209457号もしくは同63-307453号に記載されている6位にアルコキシ基やアリールオキシ基を持つピラゾロトリアゾールカブラー、および特願平1-22279号に記載されている分子内にカルボンアミド基を持つピラゾロトリアゾールカブラーである。Yに関しては前述したものと同一意味を表す。

【0052】一般式(7)、(8)はそれぞれフェノール系カブラー、ナフトール系カブラーと称されるカブラーであり、式中、 R^{20} は水素原子または-CONR²²R²³、-SO₂NR²²R²³、-NHCOR²²、-NHCONR²²R²³、-NH₂SO₂NR²²R²³から選ばれる基を表す。 R^{22} 、 R^{23} は水素原子または置換基を表す。一般式(7)、(8)において、 R^{21} は置換基を表し、1は0～2から選ばれる整数、mは0～4から選ばれる整数を表す。1、mが2以上の時には R^{21} はそれぞれ異なっても良い。 $R^{21} \sim R^{23}$ の置換基としては前記 $X^1 \sim X^5$ の例として述べたものが挙げられる。Yに関しては前述のものと同一意味を表す。

【0053】一般式(7)で表されるフェノール系カブラーの好ましい例としては、米国特許第2, 369, 929号、同第2, 801, 171号、同第2, 772, 162号、同第2, 895, 826号、同第3, 772, 002号等に記載の2-アシルアミノ-5-アルキルフェノール系、米国特許第2, 772, 162号、同第3, 758, 308号、同第4, 126, 396号、

同第4, 334, 011号、同第4, 327, 173号、西独特許公開第3, 329, 729号、特開昭59-166956号等に記載の2, 5-ジアシルアミノフェノール系、米国特許第3, 446, 622号、同第4, 333, 999号、同第4, 451, 559号、同第4, 427, 767号等に記載の2-フェニルウレイド-5-アシルアミノフェノール系を挙げることができる。Yに関しては前述したものと同一である。

【0054】一般式(8)で表されるナフトールカブラーの好ましい例としては、米国特許第2, 474, 293号、同第4, 052, 212号、同第4, 146, 396号、同第4, 282, 233号、同第4, 296, 200号等に記載の2-カルバモイル-1-ナフトール系および米国特許第4, 690, 889号等に記載の2-カルバモイル-5-アミド-1-ナフトール系等を挙げることができる。Yに関しては前述したものと同一である。

【0055】一般式(9)~(12)はピロロトリアゾールと称されるカブラーであり、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} は水素原子または置換基を表す。Yについては前述したとおりである。 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} の置換基としては、前記 $X^1 \sim X^5$ の例として述べたものが挙げられる。一般式(9)~(12)で表されるピロロトリアゾール系カブラーの好ましい例としては、欧州特許第488, 248A1号、同第491, 197A1号、同第545, 300号に記載の R^{32} 、 R^{33} の少なくとも一方が電子吸引性基であるカブラーが挙げられる。Yに関しては前述したものと同一である。

【0056】その他縮環フェノール、イミダゾール、ピロール、3-ヒドロキシビリジン、活性メチレン、活性メチン、5, 5-縮環複素環、5, 6-縮環複素環といった構造を有するカブラーが使用できる。縮環フェノール系カブラーとしては米国特許第4, 327, 173号、同第4, 564, 586号、同第4, 904, 575号等に記載のカブラーを使用できる。イミダゾール系カブラーとしては、米国特許第4, 818, 672号、

同第5, 051, 347号等に記載のカブラーが使用できる。3-ヒドロキシビリジン系カブラーとしては特開平1-315736号等に記載のカブラーが使用できる。活性メチレン、活性メチン系カブラーとしては米国特許第5, 104, 783号、同第5, 162, 196号等に記載のカブラーが使用できる。5, 5-縮環複素環系カブラーとしては、米国特許第5, 164, 289号に記載のピロロピラゾール系カブラー、特開平4-174429号に記載のピロロイミダゾール系カブラー等が使用できる。5, 6-縮環複素環系カブラーとしては、米国特許第4, 950, 585号に記載のピラゾロビリミジン系カブラー、特開平4-204730号に記載のピロロトリアジン系カブラー、欧州特許第556, 700号に記載のカブラー等が使用できる。

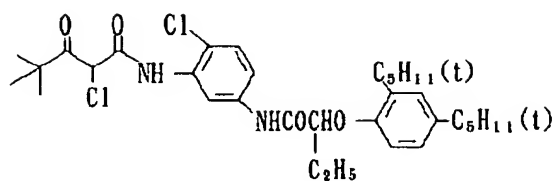
【0057】本発明には前述のカブラー以外に、西独特許第3, 819, 051A号、同第3, 823, 049号、米国特許第4, 840, 883号、同第5, 024, 930号、同第5, 051, 347号、同第4, 481, 268号、欧州特許第304, 856A2号、同第329, 036号、同第354, 549A2号、同第374, 781A2号、同第379, 110A2号、同第386, 930A1号、特開昭63-141055号、同64-32260号、同64-32261号、特開平2-297547号、同2-44340号、同2-110555号、同3-7938号、同3-160440号、同3-172839号、同4-172447号、同4-179949号、同4-182645号、同4-184437号、同4-188138号、同4-188139号、同4-194847号、同4-204532号、同4-204731号、同4-204732号等に記載されているカブラーも使用できる。

【0058】本発明に使用できるカブラーの具体例を以下に示すが、本発明はもちろんこれによって限定されるわけではない。

【0059】

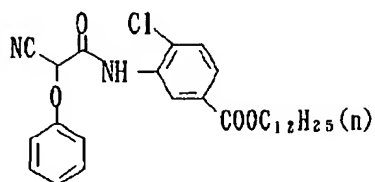
【化20】

31
(C-1)

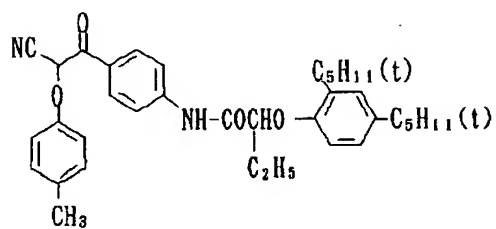


32

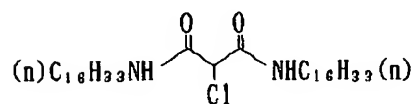
(C-2)



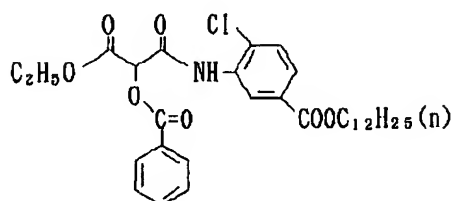
(C-3)



(C-4)



(C-5)

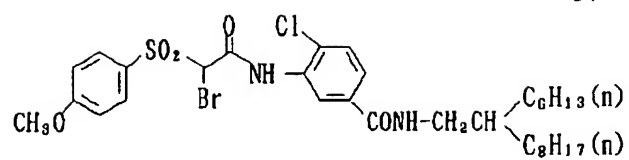


【0060】

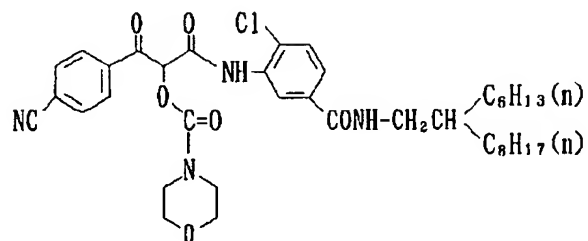
【化21】

33
(C-6)

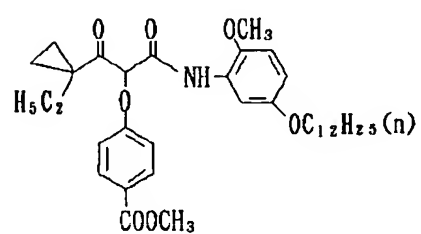
34



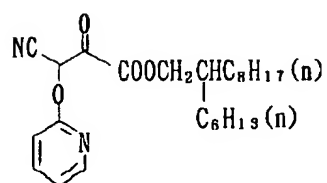
(C-7)



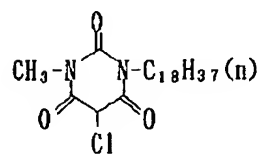
(C-8)



(C-9)



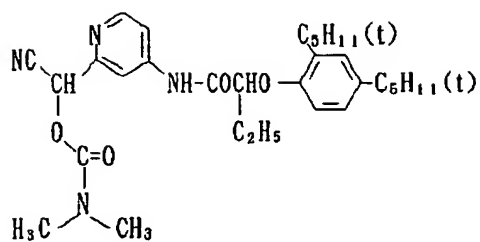
(C-10)



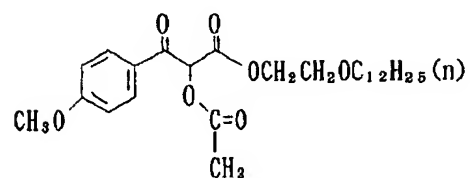
{0061}

{化22}

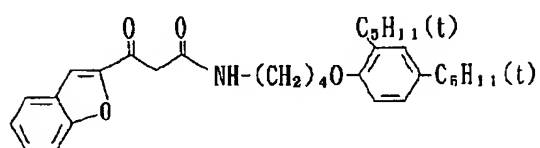
35
(C-11)



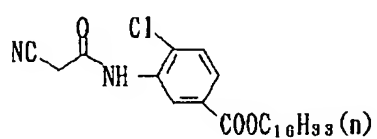
(C-12)



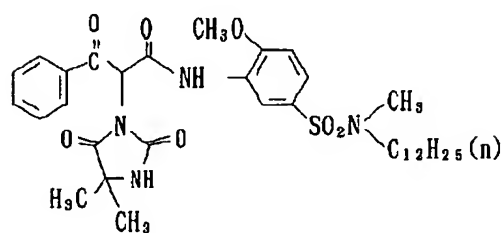
(C-13)



(C-14)



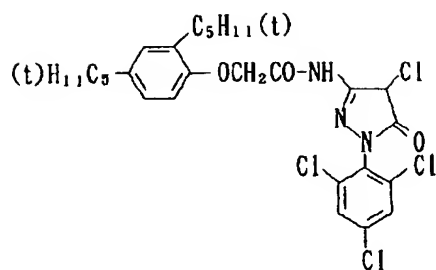
(C-15)



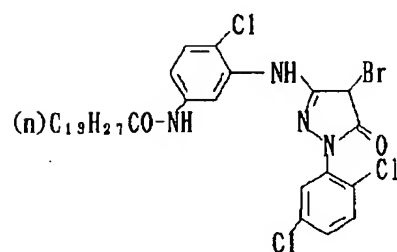
[0062]

[化23]

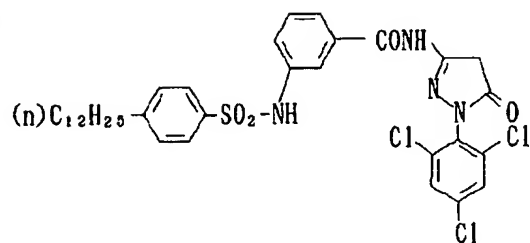
(C-16)



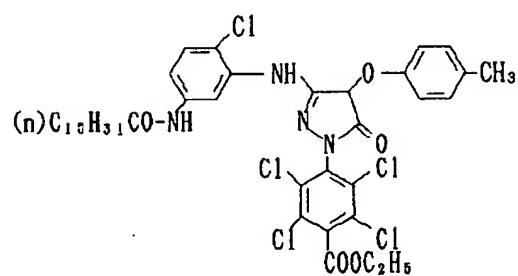
(C-17)



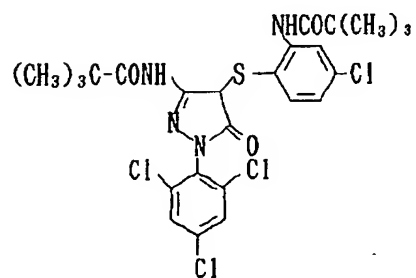
(C-18)

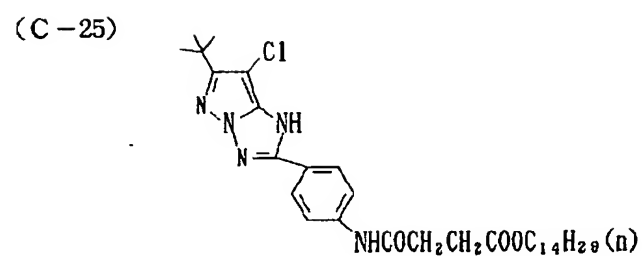
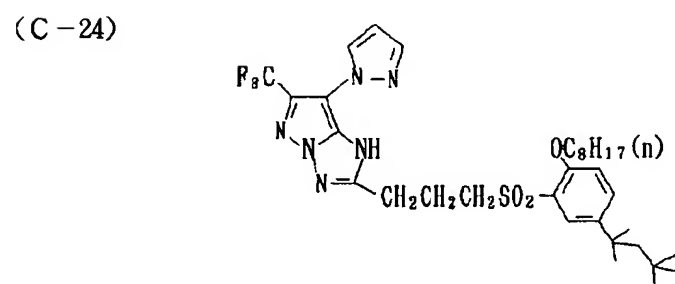
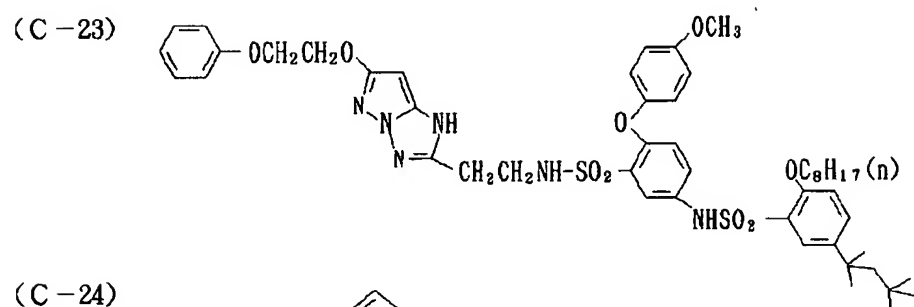
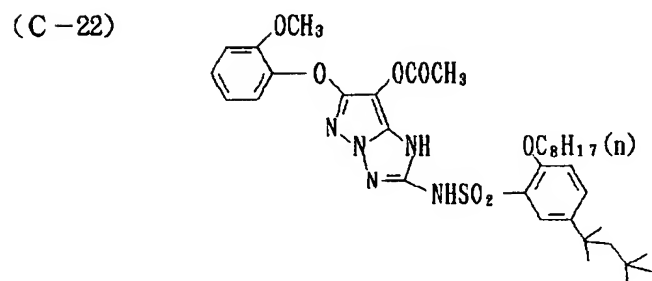
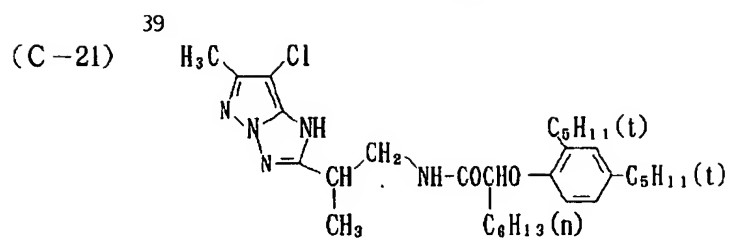


(C-19)



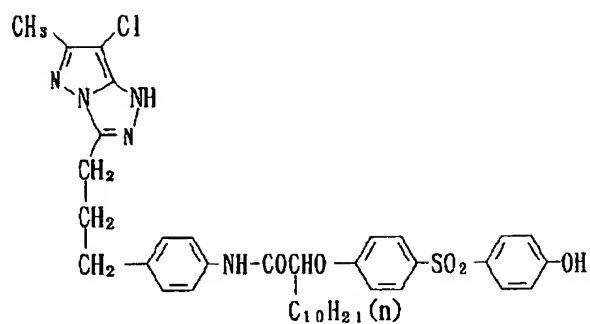
(C-20)





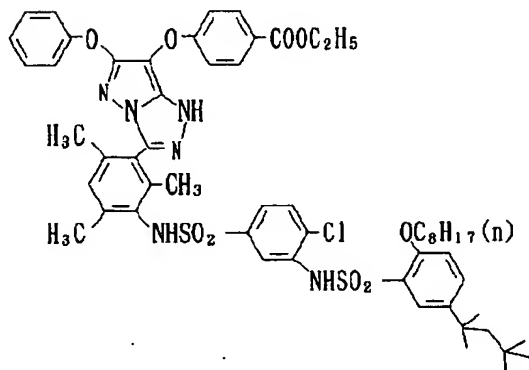
(C-26)

41

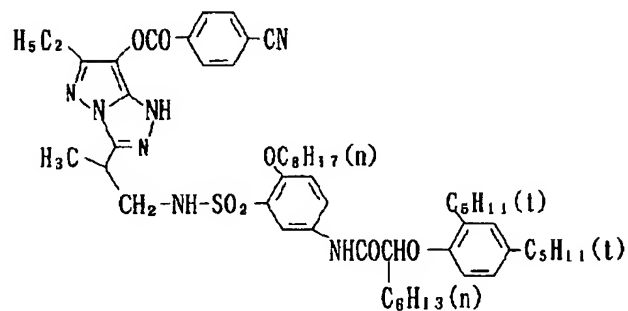


42

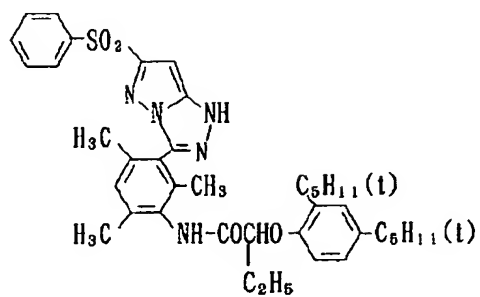
(C-27)



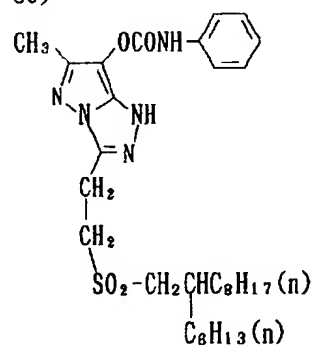
(C-28)



(C-29)



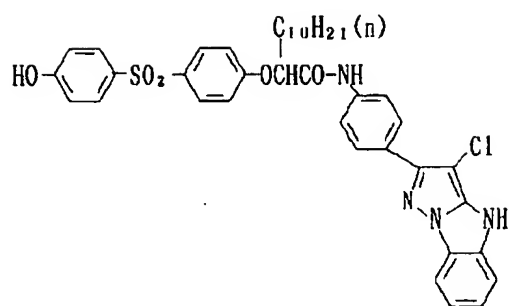
(C-30)



【0065】

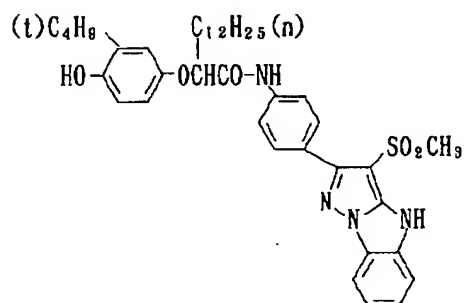
【化26】

43
(C-31)

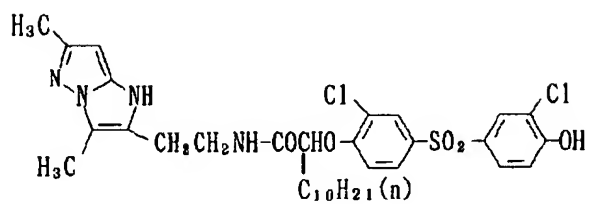


44

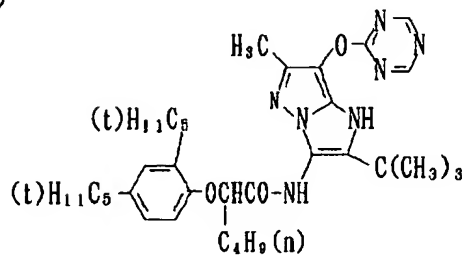
(C-32)



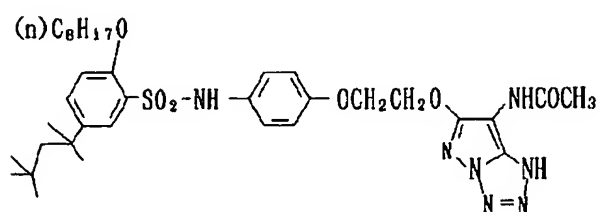
(C-33)



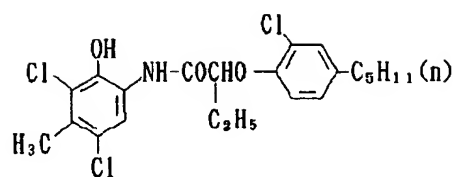
(C-34)



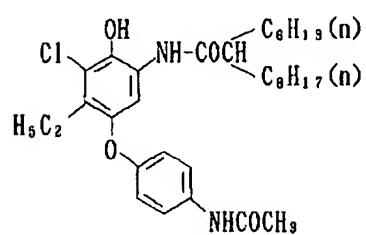
(C-35)



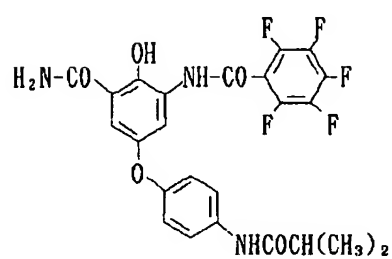
(C-36)



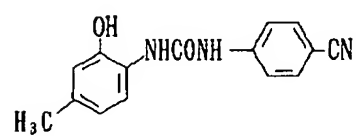
(C-37)



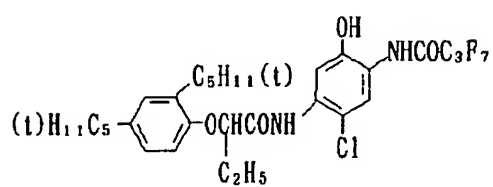
(C-38)



(C-39)



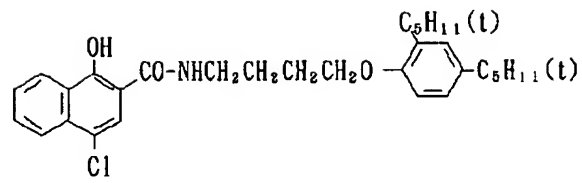
(C-40)



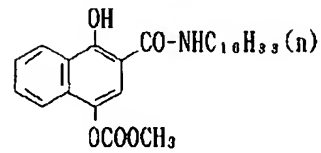
【0067】

【化28】

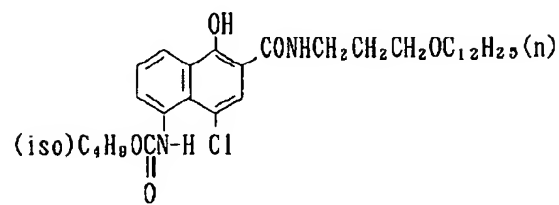
47
(C-41)



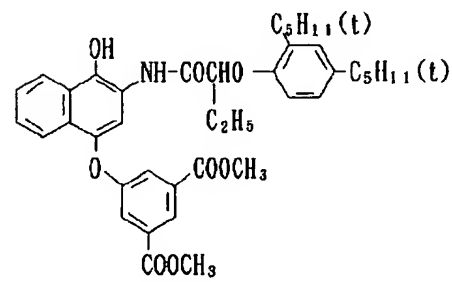
(C-42)



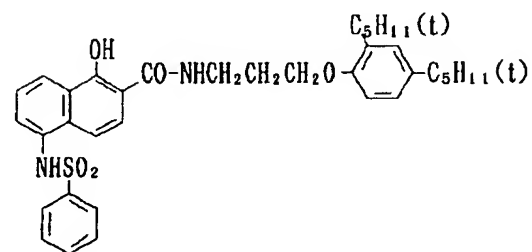
(C-43)



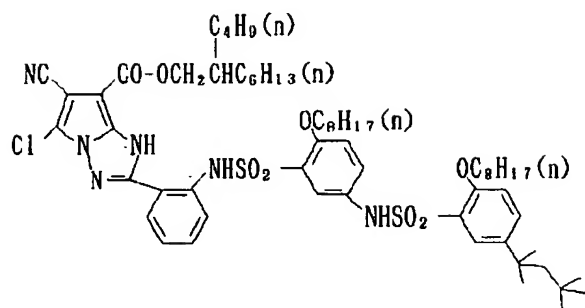
(C-44)



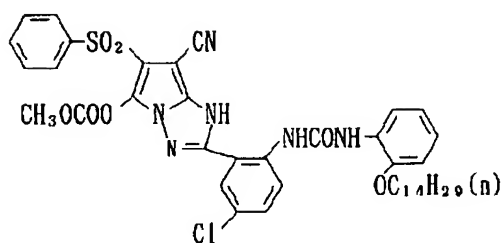
(C-45)



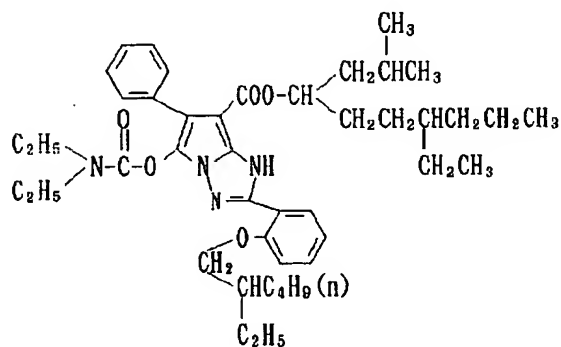
(C-46)



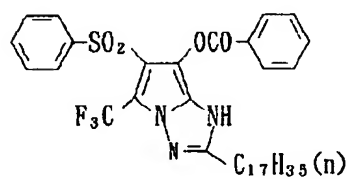
(C-47)



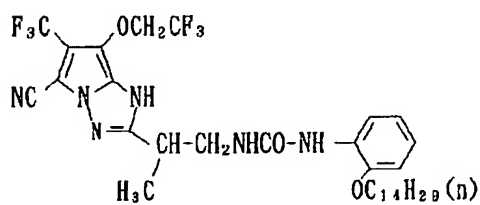
(C-48)



(C-49)

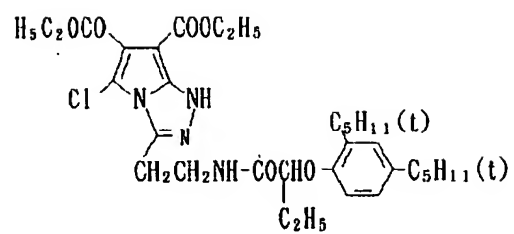


(C-50)

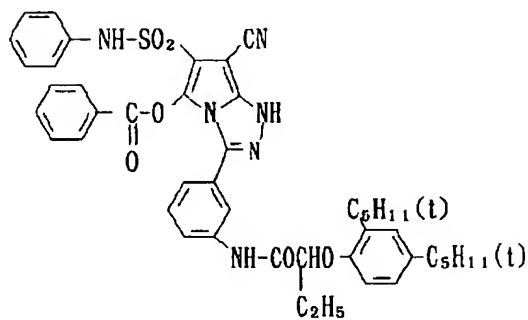


(C-51)

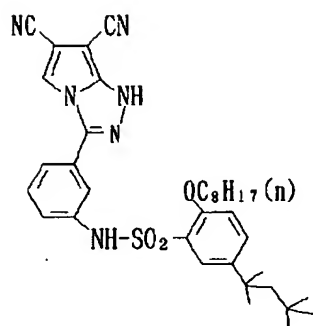
51



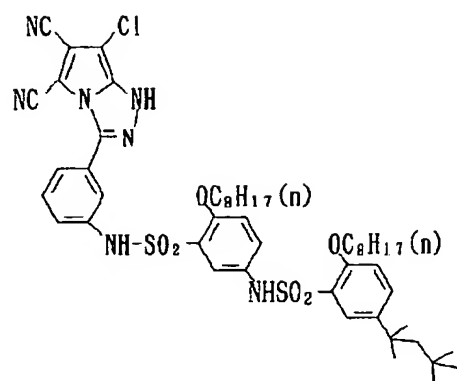
(C-52)



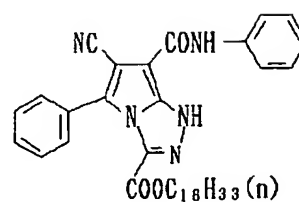
(C-53)



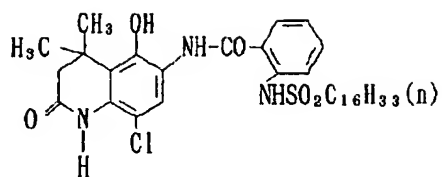
(C-54)



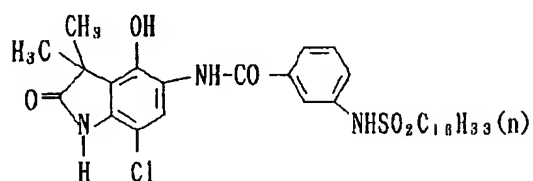
(C-55)



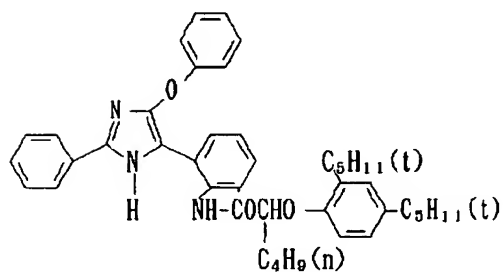
53
(C-56)



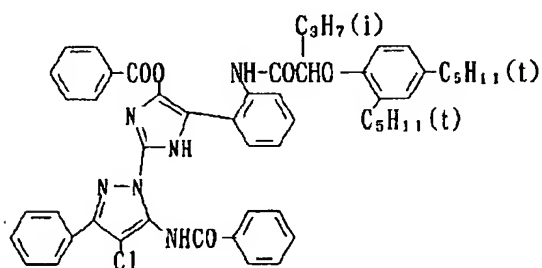
(C-57)



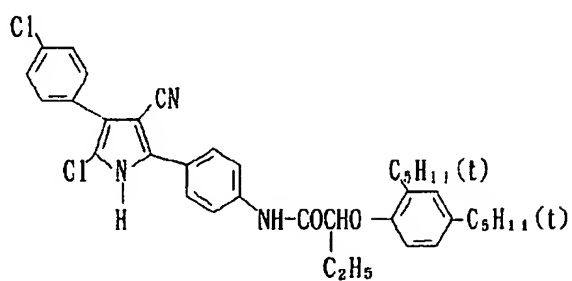
(C-58)



(C-59)



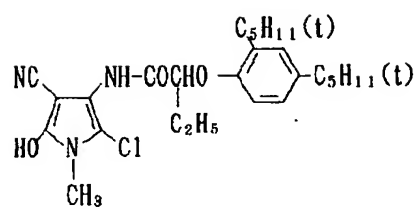
(C-60)



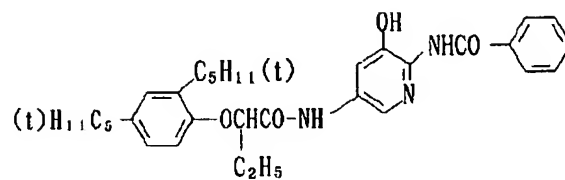
[0071]

[化32]

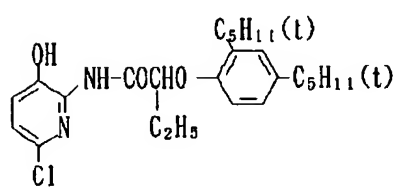
55
(C-61)



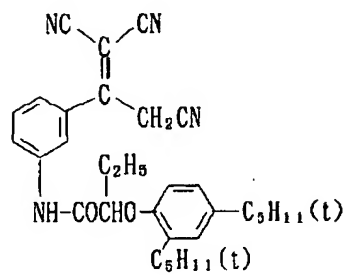
(C-62)



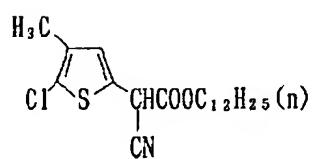
(C-63)



(C-64)



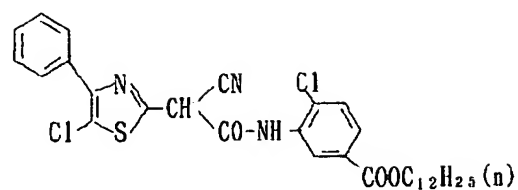
(C-65)



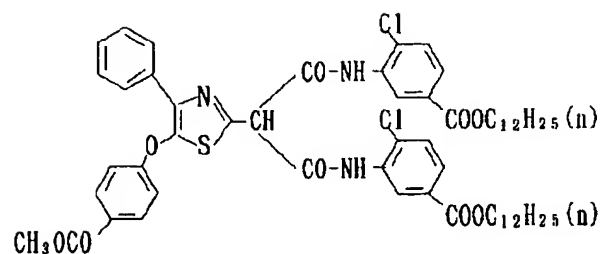
[0072]

[化33]

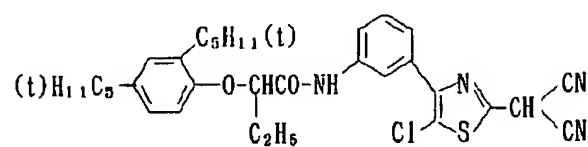
57
(C-66)



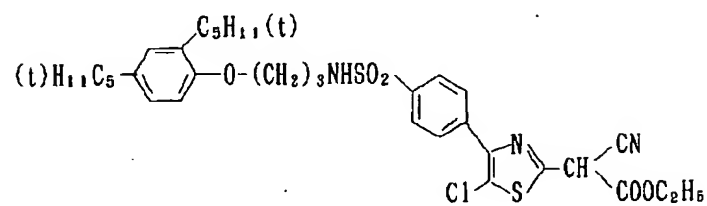
(C-67)



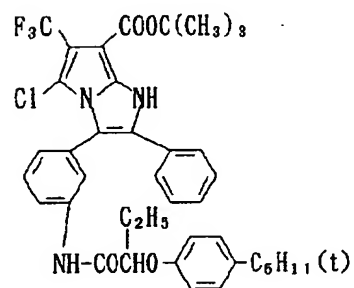
(C-68)



(C-69)



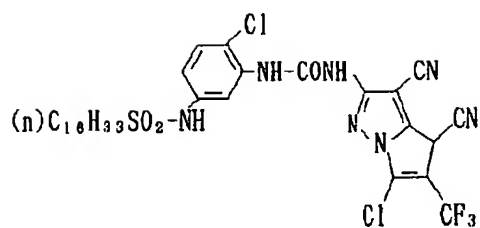
(C-70)



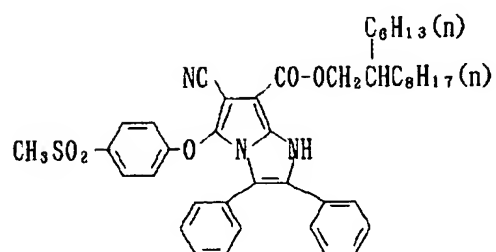
[0073]

[化34]

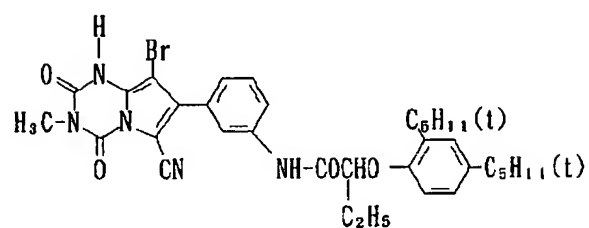
59
(C-71)



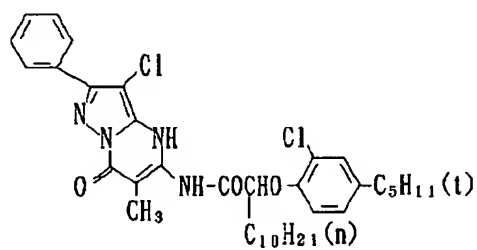
(C-72)



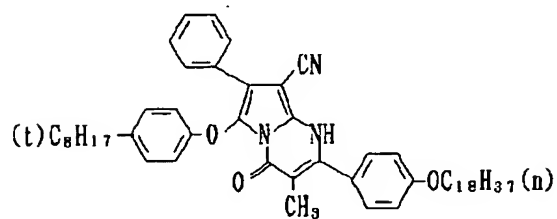
(C-73)



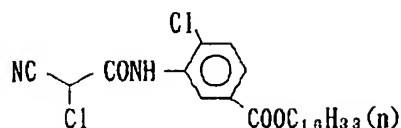
(C-74)



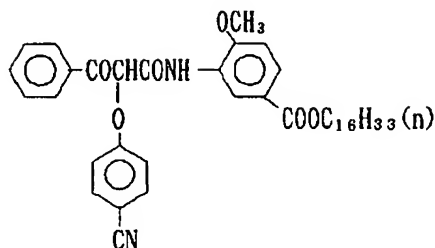
(C-75)



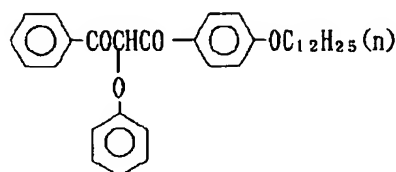
(C-76)



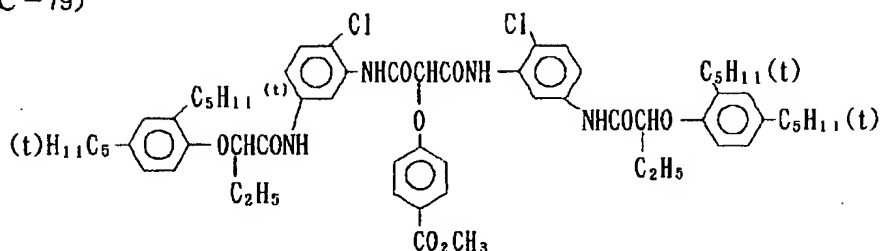
(C-77)



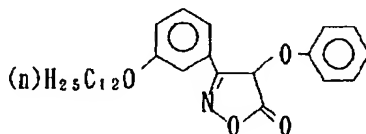
(C-78)



(C-79)



(C-80)



【0075】本発明で使用するカプラーの添加量は、そのモル吸光係数(ε)にもよるが、反射濃度で1.0以上の画像濃度を得るためには、カップリングにより生成する色素のεが5000~500000程度のカプラーの場合、塗布量として0.001~100ミリモル/㎡、好ましくは0.01~10ミリモル/㎡、さらに好ましくは0.05~5ミリモル/㎡程度が適当である。本発明の発色現像主薬を感光材料中に含有させる場合は、いずれの層(例、乳剤層、中間層など)でもよい。好ましくは、乳剤層に含有させる。また、乳剤層が複数ある場合には、すべての層に含有させることが好ましい。本発明の発色現像主薬の添加量としては、カプラーに対して0.01~100倍、好ましくは0.1~10倍、さらに好ましくは0.2~5倍である。また、感光材料に含有させる代わりに処理液中に含有させて用いることもできる。この場合、好ましくは1リットル当り0. 50

1g~100g、より好ましくは1g~20g含有させる。

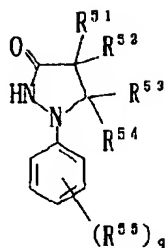
【0076】本発明においては補助現像主薬を好ましく用いることができる。ここで補助現像主薬とはハロゲン化銀現像の現像過程において、発色現像主薬からハロゲン化銀への電子の移動を促進する作用を有する物質を意味し、本発明における補助現像主薬は好ましくは一般式(B-1)または一般式(B-2)で表されるケンダールーベルツ則に従う電子放出性の化合物である。この中で(B-1)で表されるものが特に好ましい。

【0077】

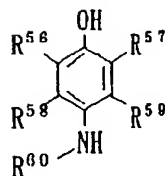
【化36】

63

一般式 (B-1)



一般式 (B-2)



【0078】一般式 (B-1)、(B-2) において、 $R^{51} \sim R^{54}$ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。 $R^{55} \sim R^{59}$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ

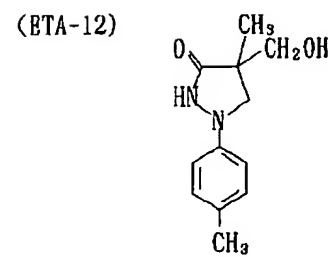
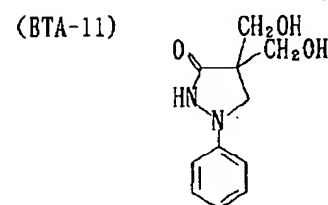
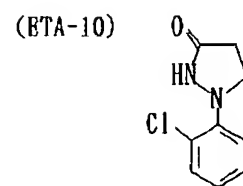
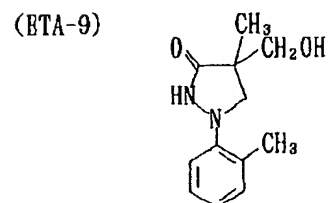
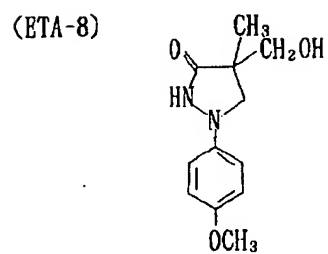
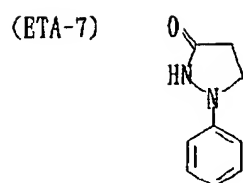
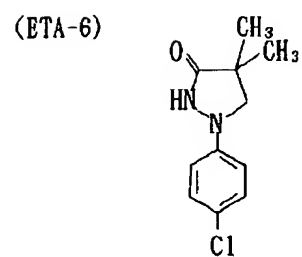
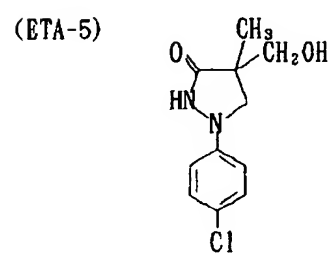
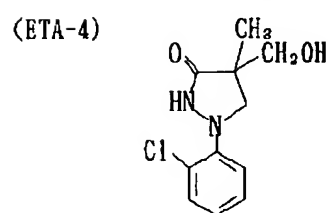
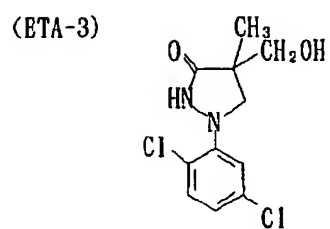
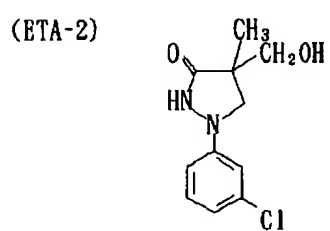
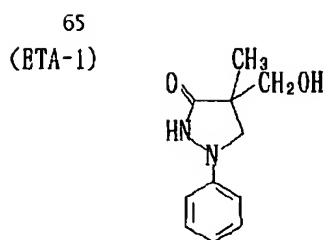
64

基、アシルオキシ基、アミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、シリル基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アルコキシカルボニルオキシ基、シクロアルキルオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルファモイルオキシ基、アルカンスルホニルオキシ基、アレーンスルホニルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルフィニル基、アレーンスルフィニル基、アルカンスルホニル基、アレーンスルホニル基、スルファモイル基、スルホ基、ホスフィノイル基、ホスフィノイルアミノ基を表す。 q は 0~5 の整数を表し、 q が 2 以上のときには R^{55} はそれぞれ異なっているも良い。 R^{60} はアルキル基、アリール基を表す。

【0079】一般式 (B-1) または (B-2) で表される化合物を具体的に示すが、本発明に用いられる補助現像主薬はこれら具体例に限定されるものではない。

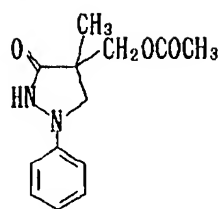
【0080】

【化37】

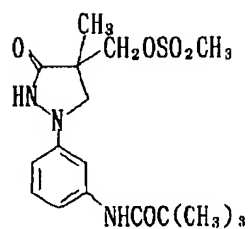


67

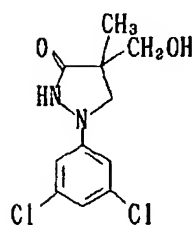
(ETA-13)



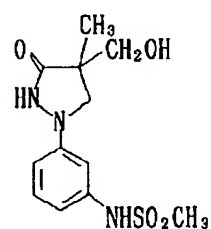
(ETA-14)



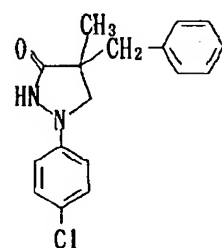
(ETA-15)



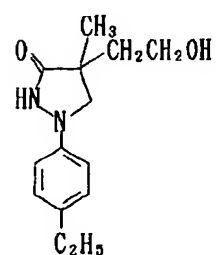
(ETA-16)



(ETA-17)

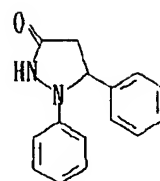


(ETA-18)

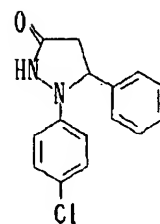


68

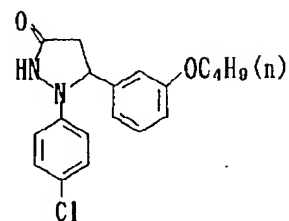
(ETA-19)



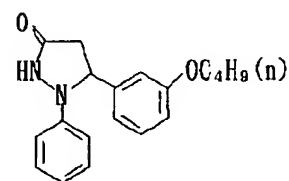
(ETA-20)



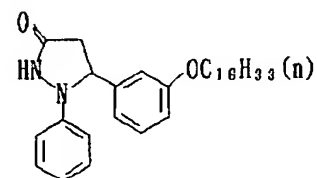
(ETA-21)



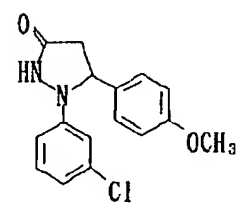
(ETA-22)



(ETA-23)

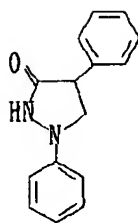


(ETA-24)

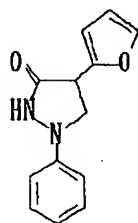


69

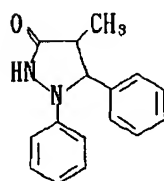
(ETA-25)



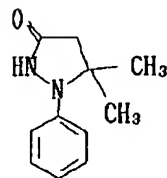
(ETA-26)



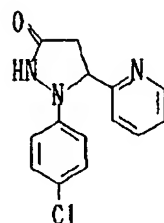
(ETA-27)



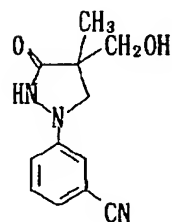
(ETA-28)



(ETA-29)

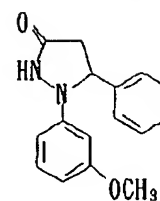


(ETA-30)

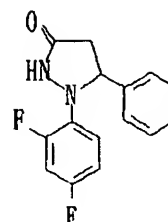


70

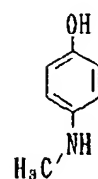
(ETA-31)



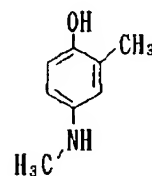
(ETA-32)



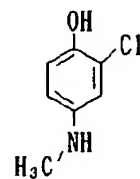
(ETA-33)



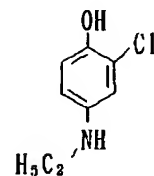
(ETA-34)



(ETA-35)



(ETA-36)



【0083】本発明においては一般式(A)で表されるような処理時に写真的に有用な基を放出するブロックされた写真用試薬を用いることができる。

一般式(A)

A-(L)n-PUG

Aは現像処理時に(L)n-PUGとの結合が開裂するブロック基を表し、Lは一般式(A)におけるLの左側の結合が開裂した後、Lの右側の結合が開裂する連結基を表し、nは0~3の整数を表し、PUGは写真有用基を表す。

【0084】以下に一般式(A)で表される基について説明する。Aで表されるブロック基としては、すでに知られている以下のものを適用できる。すなわち、特公昭48-9968号、特開昭52-8828号、同57-82834号、米国特許第3,311,476号、および特公昭47-44805号(米国特許第3,615,617号)等に記載されているアシル基、スルホニル基等のブロック基、特公昭55-17369号(米国特許第3,888,677号)、同55-9696号(米国特許第3,791,830号)、同55-34927号

(米国特許第4,009,029号)、特開昭56-77842号(米国特許第4,307,175号)、同59-105640号、同59-105641号、および同59-105642号等に記載されている逆マイケル反応を利用するブロック基、特公昭54-39727号、米国特許第3,674,478号、同3,932,480号、同3,993,661号、特開昭57-135944号、同57-135,945号(米国特許第4,420,554号)、同57-136640号、同61-196239号、同61-196240号(米国特許第4,702,999号)、同61-185743号、同61-124941号(米国特許第4,639,408号)および特開平2-280140号等に記載されている分子内電子移動によりキノンメチドまたはキノンメチド類似の化合物の生成を利用するブロック基、米国特許第4,358,525号、同4,330,617号、特開昭55-53330号(米国特許第4,310,612号)、同59-121328号、同59-218439号、および同63-318555号(欧州公開特許第0295729号)等に記載されている分子内求核置換反応を利用するブロック基、特開昭57-76541号(米国特許第4,335,200号)、同57-135949号(米国特許第4,350,752号)、同57-179842号、同59-137945号、同59-140445号、同59-219741号、同59-202459号、同60-41034号(米国特許第4,618,563号)、同62-59945号(米国特許第4,888,268号)、同62-65039号(米国特許第4,772,537号)、同62-80647号、特開平3-236047号および同3-238445号等に記載されている5員または6員環の環開裂を利用するブロック基、特開昭59-201057号(米国特許第4,518,685号)、同61-95346号(米国特許第4,690,885号)、同61-95347号(米国特許第4,892,811号)、特開昭64-7035号、特開昭64-42650号(米国特許第5,066,573号)、特開平1-245255号、同2-207249号、同2-235055号(米国特許第5,118,596号)および同4-186344号等に記載されている共役不飽和結合への求核剤の付加反応を利用するブロック基、

【0085】特開昭59-93442号、同61-32839号、同62-163051号および特公平5-37299号等に記載されている β -脱離反応を利用するブロック基、特開昭61-188540号に記載されているジアリールメタン類の求核置換反応を利用したブロック基、特開昭62-187850号に記載されているロッセン転位反応を利用したブロック基、特開昭62-80646号、同62-144163号および同62-147457号に記載されているチアゾリジン-2-チ

オンのN-アシル体とアミン類との反応を利用したブロック基、特開平2-296240号(米国特許第5,019,492号)、同4-177243号、同4-177244号、同4-177245号、同4-177246号、同4-177247号、同4-177248号、同4-177249号、同4-179948号、同4-184337号、同4-184338号、国際公開特許92/21064号、特開平4-330438号、国際公開特許93/03419号および特開平5-45816号に記載されている、2個の求電子基を有して二求核剤と反応するブロック基、特開平3-236047号および同3-238445号を挙げることができる。

【0086】一般式(A)で表される化合物においてLで表される基は現像処理時Aで表される基より離脱した後、(L)n-1-PUGを開裂することが可能な連結基であればどんなものであっても良い。例えば、米国特許第4,146,396号、同第4,652,516号または同4,698,297号に記載のあるヘミアセチルタール環の開裂を利用する基、米国特許第4,248,962号、同第4,847,185号または同第4,857,440号に記載のある分子内求核置換反応を起こさせるタイミング基、米国特許第4,409,323号もしくは同第4,421,845号に記載のある電子移動反応を利用して開裂反応を起こさせるタイミング基、米国特許第4,546,073号に記載のあるイミノケタールの加水分解反応を利用して開裂反応を起こさせる基、西独公開特許第2,626,317号に記載のあるエステルの加水分解反応を利用して開裂反応を起こさせる基、または欧州特許第0572084号に記載の亜硫酸イオンとの反応を利用して開裂反応を起こさせる基が挙げられる。

【0087】次に、一般式(A)におけるPUGについて説明する。一般式(A)におけるPUGはカブリ防止剤、写真用染料などの写真的に有用な基を表すが、本発明においては一般式(B-1)、(B-2)で表される補助現像主薬がPUGに関して特に好ましく用いられる。一般式(B-1)、(B-2)で表される補助現像主薬は一般式(A)のPUGに相当する場合には、その結合位置は補助現像主薬の酸素原子または窒素原子である。本発明のカラー感光材料は、基本的には支持体に少なくとも1層の親水性コロイド層からなる写真構成層を塗布して成り、この写真構成層のいずれかに感光性ハロゲン化銀、色素形成用カブラー、発色用還元剤を含有する。なお銀塩と直接反応する主薬を発色現像主薬と、補助現像主薬のようなメディエーターを介して銀塩と間接的に反応する主薬を発色用還元剤と呼び、本発明の化合物はいずれにも用いることができる。本明細書において両方の用語が用いられているが、それらは厳密に使い分けられているのではなく、多くの場合、同意であると考えても支障がない。本発明に用いる色素形成カブラー

および発色用還元剤は、同一層に添加することが最も一般的な態様であるが、反応可能な状態であれば分割して別層に添加することができる。これらの成分は、感光材料中のハロゲン化銀乳剤層又はその隣接層に添加されることが好ましく、特にハロゲン化銀乳剤層とともに添加することが好ましい。

【0088】本発明の発色用還元剤、及びカプラーは米国特許第2,322,027号記載の方法等種々の公知分散方法により感光材料に導入でき、高沸点有機溶媒（必要に応じて低沸点有機溶媒を併用）に溶解し、ゼラチン水溶液に乳化分散してハロゲン化銀乳剤に添加する水中油滴分散法が好ましい。また必要に応じて沸点50～160℃の低沸点有機溶媒と併用して用いることができる。またこれら色素供与性化合物、耐拡散性還元剤、高沸点有機溶媒などは2種以上併用することができる。本発明に用い得る高沸点有機溶媒としては、融点が100℃以下、沸点が140℃以上の水と非混和性の化合物で、発色用還元剤、及びカプラーの良溶媒である事が好ましい。高沸点有機溶媒の融点としてより好ましくは80℃以下である。但し熱現像系感光材料の場合、高沸点有機溶媒の融点は100℃を越えてもよい。高沸点有機溶媒の沸点として、より好ましくは160℃以上であり、更に好ましくは170℃以上である。これらの高沸点有機溶媒の詳細については、特開昭62-215272号公開明細書の第137頁右下欄～144頁右上欄に記載されている。本発明において、高沸点有機溶媒の使用量はいかなる量であっても良いが、好ましくは発色用還元剤に対して、重量比で高沸点有機溶媒/発色用還元剤比が20以下が好ましく、0.02～5が更に好ましく、0.2～4が特に好ましい。また本発明には公知のポリマー分散法を用いても良い。ポリマー分散法の一つとしてのラテックス分散法の工程、効果、含浸用のラテックスの具体例は、米国特許4,199,363号、西独特許出願第(OLS)2,541,274号、同第2,541,230号、特公昭53-41091号及び、欧州特許公開第029104号等に記載されており、また有機溶媒可溶性ポリマーによる分散法についてPCT国際公開番号WO88/00723号明細書に記載されている。

【0089】本発明の発色用還元剤を含有する親油性微粒子の平均粒子サイズはいかなる粒子サイズであってもよい。発色性の観点で0.05～0.3μにすることが好ましい。また0.05μ～0.2μが更に好ましい。

【0090】一般的に親油性微粒子の平均粒子サイズを小さくするためには、界面活性剤の種類選択、界面活性剤の使用量を増やすこと、親水性コロイド溶液の粘度を上げること、親油性有機層の粘度を低沸点有機溶媒の併用などで低下させること、あるいは乳化装置の攪拌羽根の回転を上げる等の剪断力を強くしたり、乳化時間を長くすること等によって達成される。親油性微粒子の粒

子サイズは例えば英国コルター社製ナノサイザー等の装置によって測定できる。

【0091】本発明において発色用還元剤と色素形成カプラーから生成する色素が拡散性色素である場合、感光材料と共に色素固定要素が用いられる。色素固定要素は感光材料とは別々の支持体上に別個に塗設される形態でも、感光材料と同一の支持体上に塗設される形態であってもよい。感光材料と色素固定要素相互の関係、支持体との関係、白色反射層との関係は米国特許第4,500,626号等に記載されている。本発明に好ましく用いられる色素固定要素は媒染剤とバインダーを含む層を少なくとも一層有する。本発明をこの様な形態に適応した場合、アルカリに浸漬して発色させる必要が無くなり、そのため処理後の画像安定性が著しく改良される。本発明の媒染剤はいずれの層に用いても良いが、本発明の発色用還元剤が含有されている層に添加すると、発色用還元剤の安定性が悪化するために、本発明の発色用還元剤を含まない層に用いることが好ましい。更に、発色用還元剤とカプラーから生成する色素は処理中膨潤したゼラチン膜中を拡散して媒染剤に染色する。その為、良好な鮮鋭度を得るためには拡散距離が短い方が好ましい。従って、媒染剤が添加される層は発色用還元剤が含有されている層の隣接層に添加することが好ましい。又本発明の発色用還元剤と、本発明のカプラーから生成する色素は水溶性色素であるので、処理液中に流出してしまう可能性がある。従って、これを阻止するために媒染剤が添加される層は発色用還元剤が含有されている層に対して、支持体と反対側にあることが好ましい。ただし、特開平7-168335に記載されているようなバリア層を媒染剤を添加する層に対して支持体と反対側に設ける場合には、媒染剤が添加される層が発色用還元剤が含有されている層に対して支持体と同じ側にあるのも好ましい。

【0092】また、本発明の媒染剤は複数の層に添加されてもよく、特に、発色用還元剤が含有されている層が複数である場合にはそれぞれの隣接層に、媒染剤を添加することも好ましい。

【0093】また拡散性色素を形成するカプラーは本発明の発色用還元剤とカップリングして形成される拡散性色素が媒染剤まで到達するものであれば如何なるカプラーでも良いが、形成される拡散性色素がpKa（酸解離定数）12以下の解離基を1つ以上持つことが好ましく、pKa8以下の解離基を1つ以上持つことがさらに好ましく、特に好ましくはpKa6以下の解離基を1つ以上持つものである。形成される拡散性色素の分子量は200以上2000以下が好ましい。さらに（形成される色素の分子量/pKa12以下の解離基の数）は100以上2000以下が好ましく、100以上1000以下であることが更に好ましい。ここでpKaの値はジメチルホルムアミド：水=1：1を溶媒として測定した値

を用いる。

【0094】拡散性色素を形成するカプラーは本発明の発色用還元剤とカップリングして形成される拡散性色素の溶解度が25℃でpH11のアルカリ液に 1×10^{-6} モル/リットル以上溶けることが好ましく、 1×10^{-5} モル/リットル以上溶けることが更に好ましく、 1×10^{-4} モル/リットル以上溶けることが特に好ましい。また拡散性色素を形成するカプラーは本発明の発色用還元剤とカップリングして形成される拡散性色素の拡散定数が25℃、pH11のアルカリ液中、 10^{-4} モル/リットルの濃度で溶かしたときに $1 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$ 以上であることが更に好ましく、 $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$ 以上であることが特に好ましい。

【0095】本発明で用いることの出来る媒染剤は通常使用される媒染剤の中から任意に選ぶことが出来るが、それらの中でも特にポリマー媒染剤が好ましい。ここでポリマー媒染剤とは、3級アミノ基を含むポリマー、含窒素複素環部分を有するポリマー、及びこれらの4級カチオン基を含むポリマー等である。

【0096】3級イミダゾール基を有するビニルモノマー単位を含むホモポリマーやコポリマーの具体例としては、米国特許第4,282,305号、同第4,115,124号、同第3,148,061号、特開昭60-118834号、同60-122941号、同62-244043号、同62-244036号等に記載されている。

【0097】4級イミダゾリウム塩を有するビニルモノマー単位を含むホモポリマーやコポリマーの好ましい具体例としては、英国特許第2,056,101号、同第2,093,041号、同第1,594,961号、米国特許第4,124,386号、同第4,115,124号、同第4,450,224号、特開昭48-28325号等に記載されている。

【0098】その他、4級アンモニウム塩を有するビニルモノマー単位を有するホモポリマーやコポリマーの好ましい具体例としては、米国特許第3,709,690号、同第3,898,088号、同第3,958,995号、特開昭60-57836号、同60-60643号、同60-122940号、同60-122942号、同60-235134号等に記載されている。

【0099】その他、米国特許第2,548,564号、同第2,484,430号、同第3,148,161号、同第3,756,814号明細書等に開示されているビニルピリジンポリマー、およびビニルピリジニウムカチオンポリマー；米国特許第3,625,694号、同第3,859,096号、同第4,128,538号、英国特許第1,277,453号明細書等に開示されているゼラチン等と架橋可能なポリマー媒染剤；米国特許3,958,995号、同第2,721,852

号、同第2,798,063号、特開昭54-115228号、同54-145529号、同54-26027号明細書等に開示されている水性ゾル型媒染剤；米国特許第3,898,088号明細書に開示されている水不溶性媒染剤；米国特許第4,168,976号（特開昭54-137333号）明細書等に開示の染料と共有結合を行うことのできる反応性媒染剤；更に米国特許第3,709,690号、同第3,788,855号、同第3,642,482号、同第3,488,706号、同第3,557,066号、同第3,271,147号、特開昭50-71332号、同53-30328号、同52-155528号、同53-125号、同53-1024号明細書に開示してある媒染剤を挙げることができる。その他、米国特許第2,675,316号、同第2,882,156号明細書に記載の媒染剤も挙げることができる。

【0100】本発明のポリマー媒染剤の分子量は1,000~1,000,000が適当であり、特に10,000~200,000が好ましい。上記のポリマー媒染剤は通常親水性コロイドと混合されて用いられる。親水性コロイドとしては親水性コロイド、高吸湿性ポリマーあるいはそれらの両方が使用できるが、ゼラチンが最も代表的である。ポリマー媒染剤と親水性コロイドの混合比、及びポリマー媒染剤の塗布量は、媒染されるべき色素の量、ポリマー媒染剤の種類や組成、さらに用いられる画像形成過程などに応じて、当業者が容易に定めることができるが、媒染剤/親水性コロイド比が20/80~80/20（重量比）、媒染剤塗布量は0.2~15g/m²が適当であり、好ましくは0.5~8g/m²で使用するのが好ましい。

【0101】本発明に使用する支持体には、ガラス、紙、プラスチックフィルムなど写真乳剤層を塗布できる透過型または反射型支持体ならいかなる支持体も使用できる。本発明に使用するプラスチックフィルムには、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、三酢酸セルロースあるいは硝酸セルロースなどのポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリカーボネート、ポリスチレンフィルム等を用いることができる。本発明に使用しうる「反射型支持体」とは、反射性を高めてハロゲン化銀乳剤層に形成された色素画像を鮮明にするものをいい、このような反射型支持体には、支持体上に酸化チタン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、硫酸カルシウム等の光反射物質を分散含有する疎水性樹脂を被覆したものや、光反射性物質を分散含有する疎水性樹脂そのものを支持体として用いたものが含まれる。例えばポリエチレン被覆紙、ポリエステル被覆紙、ポリプロピレン系合成紙、反射層を併設した、或いは反射性物質を併用する支持体、例えばガラス板、ポリエチレンテレフタレート、三酢酸セルロース或いは硝酸セルロースなどのポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリ

カーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、塩化ビニル樹脂がある。ポリエチレン被覆紙については、特に欧州特許EP0,507,489号に記載されているポリエチレンテレフタレートを主成分とするポリエステル被覆紙が好ましく用いられる。

【0102】本発明に使用する反射性支持体は、耐水性樹脂層で両面を被覆された紙支持体で耐水性樹脂の少なくとも一方が白色顔料微粒子を含有するものが好ましい。この白色顔料粒子は12重量%以上の密度で含有されていることが好ましく、より好ましくは14重量%以上である。光反射性白色顔料としては、界面活性剤の存在下に白色顔料を十分に混練するのがよく、また顔料粒子の表面を2~4価のアルコールで処理したものが好ましい。本発明においては、第二種拡散反射性の表面をもつ支持体が好ましく用いられる。第二種拡散反射性とは、鏡面を有する表面に凹凸を与えて微細な異なった方向を向く鏡面に分割して、分割された微細な表面（鏡面）向きを分散化させることによって得た拡散反射性のことをいう。第二種拡散反射性の表面の凹凸は、中心面に対する三次元平均粗さが0.1~2 μ m、好ましくは0.1~1.2 μ mである。このような支持体の詳細については、特開平2-239244号に記載されている。

【0103】イエロー、マゼンタ、シアンの3原色を用いて色度図上の広範囲の色を得るためには、少なくとも3層のそれぞれ異なるスペクトル領域に感光性を持つハロゲン化銀乳剤層が組み合わせて用いられる。たとえば前記の支持体上に青感層、緑感層、赤感層の3層や、緑感層、赤感層、赤外感層の3層などが組み合わせて塗布される。各感光層は通常のカラース感光材料で知られている種々の配列順序を採用することができる。またこれらの各感光層は必要に応じて2層以上に分割してもよい。感光材料には、前記の感光層と保護層、下塗り層、中間層、アンチハレーション層、バック層等の種々の保護層からなる写真構成層を設けることができる。更に色分離性を改良するために種々のフィルター染料を写真構成層に添加することもできる。具体的には、上記特許記載のような層構成、米国特許第5,051,335号記載のような下塗り層、特開平1-167,838号、特開昭61-20,943号記載のような固体顔料を有する中間層、特開平1-120,553号、同5-34,884号、同2-64,634号記載のような還元剤やDIR化合物を有する中間層、米国特許第5,017,454号、同5,139,919号、特開平2-235,044号記載のような電子伝達剤を有する中間層、特開平4-249,245号記載のような還元剤を有する保護層またはこれらを組み合わせた層などを設けることができる。

【0104】黄色フィルター層、アンチハレーション層に用いる事の出来る染料としては、現像時に消色、あるいは溶出し、処理後の濃度に寄与しないものが好まし

い。黄色フィルター層、アンチハレーション層の染料が現像時に消色あるいは除去されるとは、処理後に残存する染料の量が、塗布直前の1/3以下、好ましくは1/10以下となることであり、現像時に染料の成分が感材から溶出あるいは処理材料中に転写しても良いし、現像時に反応して無色の化合物に変わっても良い。

【0105】本発明の感光材料中に使用できる染料としては、公知の染料を用いることができる。例えば、現像液のアルカリに溶解する染料や、現像液中の成分、亜硫酸イオンや主薬、アルカリと反応して消色するタイプの染料も用いることができる。具体的には、欧州特許出願EP549,489A号記載の染料や、特開平7-152129号のExF2~6の染料が挙げられる。特願平6-259805号に記載されているような、固体分散した染料を用いることもできる。この染料は、感光材料が、処理液で現像される場合にも用いることができるが、感光材料が後述する処理シートを用いて熱現像する場合に特に好ましい。また、媒染剤とバインダーに染料を媒染させておくことも出来る。この場合媒染剤と染料は写真分野で公知のものをを用いることが出来、US4,500,626号第58~59欄や、特開昭61-88256号32~41頁、特開昭62-244043号、特開昭62-244036号等に記載の媒染剤を挙げることができる。また、還元剤と反応して拡散性色素を放出する化合物と還元剤を用い、現像時のアルカリで可動性色素を放出させ、処理液に溶出あるいは、処理シートに転写除去させることもできる。具体的には、米国特許第4,559,290号、同4,783,396号、欧州特許第220,746A2号、公開技報87-6119号に記載されている他、特願平6-259805号の段落番号0080~0081に記載されている。

【0106】消色するロイコ染料などを用いることもでき、具体的には特開平1-150,132号に有機酸金属塩の顕色剤によりあらかじめ発色させておいたロイコ色素を含むハロゲン化銀感光材料が開示されている。ロイコ色素と顕色剤錯体は熱あるいはアルカリ剤と反応して消色するため、本発明において感光材料が熱現像を行う場合には、このロイコ色素と顕色剤の組み合わせが好ましい。ロイコ色素は、公知のものが利用でき、森賀、吉田「染料と薬品」9、84頁（化成品工業協会）、「新版染料便覧」242頁（丸善、1970）、R. G. G.「Reports on the Progress of Appl. Chem」56、199頁（1971）、「染料と薬品」19、230頁（化成品工業協会、1974）、「色材」62、288頁（1989）、「染色工業」32、208等に記載がある。顕色剤としては、酸性白土系顕色剤、フェノールホルムアルデヒドレジンその他、有機酸の金属塩が好ましく用いられる。有機酸の金属塩としてはサリチル酸類の金属塩、フェノール-サリチル酸-ホルムアルデヒドレジン金属塩、ロダン塩、キサントゲン酸塩の金属

塩等が有用であり、金属としては特に亜鉛が好ましい。上記の顔色剤のうち、油溶性のサリチル酸亜鉛塩については、米国特許第3,864,146号、同4,046,941号各明細書、及び特公昭52-1327号公報等に記載されたものを用いることができる。

【0107】本発明の感光材料は硬膜剤で硬膜されていることが好ましい。硬膜剤の例としては米国特許第4,678,739号第4欄、同4,791,042号、特開昭59-116,655号、同62-245,261号、同61-18,942号、特開平4-218,044号等に記載の硬膜剤が挙げられる。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒドなど）、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン系硬膜剤（N, N'-エチレンビス（ビニルスルホンルアセタミド）エタンなど）、N-メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素など）、ほう酸、メタほう酸あるいは高分子硬膜剤（特開昭62-234,157号などに記載の化合物）が挙げられる。これらの硬膜剤は、親水性バインダー1gあたり0.001~1g、好ましくは0.005~0.5gが用いられる。

【0108】感光材料には、種々のカブリ防止剤または写真安定剤およびそれらのブレカーサーを使用することができる。その具体例としては、前記リサーチ・ディスクロージャー、米国特許第5,089,378号、同4,500,627号、同4,614,702号、特開昭64-13,564号（7）~（9）頁、（57）~（71）頁および（81）~（97）頁、米国特許第4,775,610号、同4,626,500号、同4,983,494号、特開昭62-174,747号、同62-239,148号、特開平1-150,135号、同2-110,557号、同2-178,650号、RD17,643号（1978年）（24）~（25）頁等記載の化合物が挙げられる。これらの化合物は、銀1モルあたり 5×10^{-6} ~ 1×10^{-1} モルが好ましく、さらに 1×10^{-5} ~ 1×10^{-2} モルが好ましく用いられる。

【0109】本発明に係わる感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独あるいはゼラチンとともに用いることができる。ゼラチンのカルシウム含有量は800ppm以下が好ましく、200ppm以下がより好ましく、ゼラチンの鉄含有量は5ppm以下が好ましく、3ppm以下がより好ましい。また親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の菌や細菌を防ぐために、特開昭63-271247号公報に記載のような防菌剤を添加するのが好ましい。

【0110】本発明の感光材料をプリンター露光する際、米国特許第4,880,726号に記載のバンドストップフィルターを用いることが好ましい。これによって光混色を取り除かれ、色再現性が著しく向上する。ま

た本発明の感光材料を撮影感光材料として用い、現像を現像温度が60℃以上150℃以下である熱現像方式で行ない、得られたカラーネガの画像情報をデジタル信号に変換し、上記の熱現像感光材料でプリントすると、コンベンショナルカラー写真で使用する処理液は一切使用することなく、撮影から、プリントまで行える。また、富士写真フイルム（株）の PICTROSTAT 330 を用い、そのNSEユニットで画像情報を光学的に読み取って出力しても、処理液を一切使用することなく、撮影から、プリントまで行える。

【0111】本発明に用いるハロゲン化銀粒子は臭化銀、塩化銀、沃化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀である。それ以外の銀塩、例えばロタン銀、硫化銀、セレン化銀、炭酸銀、リン酸銀、有機酸銀が別粒子として、あるいはハロゲン化銀粒子の一部分として含まれていてもよい。現像・脱銀（漂白、定着および漂白定着）工程の迅速化が望まれるときには塩化銀含有量が多いハロゲン化銀粒子が望ましい。また適度に現像を抑制させる場合には沃化銀を含有することが好ましい。

20 好ましい沃化銀含量は目的の感光材料によって異なる。

【0112】本発明のハロゲン化銀乳剤はその粒子中に、ハロゲン組成に関して分布あるいは構造を有することが好ましい。その典型的なものは特公昭43-13162号、特開昭61-215540号、特開昭60-222845号、特開昭60-143331号、特開昭61-75337号、特開昭60-222844号に開示されている。

30 【0113】粒子の内部に構造を持たせるには上述のような包み込む構造だけでなく、いわゆる接合構造を有する粒子をつくることができる。これらの例は特開昭59-133540号、特開昭58-108526号、欧州特許第199,290A2号、特公昭58-24772号、特開昭59-16254号などに開示されている。

【0114】接合構造の場合にはハロゲン化銀同士の組み合わせは当然可能であるが、ロタン銀、炭酸銀などの岩塩構造でない銀塩化合物をハロゲン化銀と組み合わせ接合構造をとることができる。

40 【0115】これらの構造を有する沃臭化銀等の粒子の場合、コア部がシェル部よりも沃化銀含有量を高くさせることは好ましい態様である。逆にコア部の沃化銀含有量が低く、シェル部が高い粒子が好ましい場合もある。同様に接合構造を有する粒子についてもホスト結晶の沃化銀含有率が高く、接合結晶の沃化銀含有率が相対的に低い粒子であっても、その逆の粒子であってもよい。また、これらの構造を有する粒子のハロゲン組成の異なる境界部分は、明確な境界であっても、不明確な境界であってもよい。また積極的に連続的な組成変化をつけたものも好ましい態様である。

50 【0116】2つ以上のハロゲン化銀が混晶として、あるいは構造をもって存在するハロゲン化銀粒子の場合に

粒子間のハロゲン組成分布を制御することが重要である。粒子間のハロゲン組成分布の測定法に関しては特開昭60-254032号に記載されている。特に変動係数20%以下の均一性の高い乳剤は好ましい。

【0117】粒子の表面近傍のハロゲン組成を制御することは重要である。表面近傍の沃化銀含量を高くする、あるいは塩化銀含量を高くすることは、色素の吸着性や現像速度を変えるので目的に応じて選ぶことができる。

【0118】本発明に用いるハロゲン化銀粒子は双晶面を含まない正常晶でも、日本写真学会編、写真工業の基礎、銀塩写真編(コロナ社)、P. 163に解説されているような例、平行な双晶面を2つ以上含む平行多重双晶、非平行な双晶面を2つ以上含む非平行多重双晶などから目的に応じて選んで用いることができる。また形状の異なる粒子を混合させる例は米国特許第4, 865, 964号に開示されている。正常晶の場合には(100)面からなる立方体、(111)面からなる八面体、特公昭55-42737号、特開昭60-222842号に開示されている(110)面からなる12面体粒子を用いることができる。さらに、Journal of Imaging Science 30巻247ページ1986年に報告されているような(hlm)面を有する粒子を目的に応じて選んで用いることができる。(100)面と(111)面が一つの粒子に共存する14面体粒子、(100)面と(110)面が共存する粒子、あるいは(111)面と(110)面が共存する粒子など、2つの面あるいは多数の面が共存する粒子も目的に応じて選んで用いることができる。

【0119】投影面積の円相当直径を粒子厚みで割った値をアスペクト比と呼び、平板状粒子の形状を規定している。アスペクト比が1より大きい平板状粒子は本発明に使用できる。平板状粒子は、クリーブ著「写真の理論と実際」(Cleve, Photography Theory and Practice (1930)), 131頁; ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Guttoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻、248~257頁(1970年); 米国特許第4, 434, 226号、同4, 414, 310号、同4, 433, 048号、同4, 439, 520号及び英国特許第2, 112, 157号などに記載の方法により調製することができる。平板状粒子を用いた場合、被覆力が上がる、増感色素による色増感効率が上がることなどの利点があり、先に引用した米国特許第4, 434, 226号に詳しく述べられている。粒子の全投影面積の80%以上の平均アスペクト比として、1以上100未満が望ましい。より好ましくは2以上20未満であり、特に好ましくは3以上10未満である。平板粒子の形状として三角形、六角形、円形などを選ぶことができる。米国特許第4, 797, 354号に記載されているような六辺の長さがほぼ等しい正六角形は好ましい形態である。

【0120】平板粒子の粒子サイズとして投影面積の円相当直径を用いることが多いが、米国特許第4, 748, 106号に記載されているような平均直径が0.6ミクロン以下の粒子は高画質化にとって好ましい。また、米国特許第4, 775, 617号に記載されているような粒子サイズ分布の狭い乳剤も好ましい。平板粒子の形状として粒子厚みを0.5ミクロン以下、より好ましくは0.3ミクロン以下に限定するのは鮮鋭度を高める上で好ましい。さらに粒子厚みの変動係数が30%以下の厚みの均一性が高い乳剤も好ましい。さらに特開昭63-163451号に記載されている粒子の厚みと双晶面の面間距離を規定した粒子も好ましいものである。

【0121】転位線を全く含まない粒子、数本の転位を含む粒子あるいは多数の転位を含む粒子を目的に応じて選ぶことは好ましい。また粒子の結晶方位の特定の方向に対して直線的に導入された転位あるいは曲った転位を選ぶこともできるし、粒子全体に渡って導入する、あるいは粒子の特定の部分にのみ導入する、例えば粒子のフリンジ部に限定して転位を導入する、などのなかから選ぶことができる。転位線の導入は平板粒子の場合だけでなく正常晶粒子あるいはジャガイモ粒子に代表される不定型粒子の場合にも好ましい。

【0122】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は欧州特許第96, 727B1号、同64, 412B1号などに開示されているような粒子に丸みをもたす処理、あるいは西独特許第2, 306, 447C2号、特開昭60-221320号に開示されているような表面の改質を行ってもよい。

【0123】粒子表面が平坦な構造が一般的であるが、意図して凹凸を形成することは場合によって好ましい。特開昭58-106532号、特開昭60-221320号、あるいは米国特許第4, 643, 966号に記載されている。

【0124】本発明に用いる乳剤の粒子サイズは電子顕微鏡を用いた投影面積の円相当直径、投影面積と粒子厚みから算出する粒子体積の球相当直径あるいはコールターカウンタ法による体積の球相当直径などにより評価できる。球相当直径として0.01ミクロン以下の超微粒子から、10ミクロンを越える粗大粒子のなかから選んで用いることができる。好ましくは0.1ミクロン以上3ミクロン以下の粒子を感光性ハロゲン化銀粒子として用いることである。

【0125】本発明に用いる乳剤は粒子サイズ分布の広い、いわゆる多分散乳剤でも、サイズ分布の狭い単分散乳剤でも目的に応じて選んで用いることができる。サイズ分布を表わす尺度として粒子の投影面積円相当直径あるいは体積の球相当直径の変動係数を用いる場合がある。単分散乳剤を用いる場合、変動係数が25%以下、より好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下のサイズ分布の乳剤を用いるのがよい。

【0126】また感光材料が目標とする階調を満足させるために、実質的に同一の感色性を有する乳剤層において粒子サイズの異なる2種類以上の単分散ハロゲン化銀乳剤を同一層に混合または別層に重層塗布することができる。さらに2種類以上の多分散ハロゲン化銀乳剤あるいは単分散乳剤と多分散乳剤との組合わせを混合あるいは重層して使用することもできる。

【0127】本発明に用いられる写真乳剤は、グラフィデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊(P. G. lafkides, Chimie et Physique Photographique Paul M. 10 ontel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G. F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry (Focal Press, 1966)、ゼリクマン等著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V. L. Zelikman et al, Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわちいわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

【0128】乳剤調製用の反応容器にあらかじめ沈澱形成したハロゲン化銀粒子を添加する方法、米国特許第4,334,012号、同4,301,241号、同4,150,994号は場合により好ましい。これらは種結晶として用いることもできるし、成長用のハロゲン化銀として供給する場合も有効である。また表面を改質させるために種々のハロゲン組成の微粒子を添加することも場合により有効である。

【0129】ハロゲン化銀粒子のハロゲン組成の大部分あるいはごく一部分をハロゲン変換法によって変換させる方法は米国特許第3,477,852号、同4,142,900号、欧州特許273,429号、同273,430号、西独公開特許第3,819,241号などに開示されている。より難溶性の銀塩に変換するのに可溶性ハロゲンの溶液あるいはハロゲン化銀粒子を添加することができる。

【0130】粒子成長を一定濃度、一定流速で可溶性銀塩とハロゲン塩を添加する方法以外に、英国特許第1,469,480号、米国特許第3,650,757号、同4,242,445号に記載されているように濃度を変化させる、あるいは流速を変化させる粒子形成法は好ましい方法である。濃度を増加させる、あるいは流速を増加させることにより、供給するハロゲン化銀量を添加時間の一次関数、二次関数、あるいはより複雑な関数で変化させることができる。

【0131】可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩の溶液を反

応させる時の混合器は米国特許第2,996,287号、同3,342,605号、同3,415,650号、同3,785,777号、西独公開特許2,556,885号、同2,555,364号に記載されている方法のなかから選んで用いることができる。

【0132】熟成を促進する目的に対してハロゲン化銀溶剤が有用である。例えば熟成を促進するのに過剰量のハロゲンイオンを反応器中に存在せしめることが知られている。また他の熟成剤を用いることもできる。これらの熟成剤は銀およびハロゲン化物塩を添加する前に反応器中の分散媒中に全量を配合しておくことができるし、ハロゲン化物塩、銀塩または解膠剤を加えると共に反応器中に導入することもできる。

【0133】これらの例としては、アンモニア、チオンアン酸塩(ロダンカリ、ロダンアンモニウム等)、有機チオエーテル化合物(例えば、米国特許第3,574,628号、同3,021,215号、同3,057,724号、同3,038,805号、同4,276,374号、同4,297,439号、同3,704,130号、同4,782,013号、特開昭57-104926号などに記載の化合物。)、チオン化合物(例えば特開昭53-82408号、同55-77737号、米国特許第4,221,863号などに記載されている四置換チオウレアや、特開昭53-144319号に記載されている化合物)や、特開昭57-202531号に記載されているハロゲン化銀粒子の成長を促進しうるメルカプト化合物、アミン化合物(例えば特開昭54-100717号など)等があげられる。

【0134】本発明の乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして、及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

【0135】例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質;ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体;ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0136】ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンや Bull. Soc. Sci. Photo. Japan. No.16, P30(1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。特開平1-158426号に記載の低分子量ゼラチンを用いることは平板状粒子の調製に好ましい。

【0137】本発明の乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、 $5^{\circ}\sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選べるが2～10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3～8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるが5～10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0138】本発明の乳剤調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部のみ、あるいはシェル部のみ、あるいはエピタキシャル部分にのみ、あるいは基盤粒子にのみドーブする方法も選べる。Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、LaCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biなどを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、燐酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えば CdBr_2 、 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 K_3IrCl_6 、 $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ 、 $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ などがあげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合わせ用いてよい。

【0139】米国特許第3,772,031号に記載されているようなカルコゲン化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレノシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0140】本発明のハロゲン化銀粒子は硫黄増感、セレン増感、テルル増感（これら3種はカルコゲン増感と総称される。）、貴金属増感、又は還元増感の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化

学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができる。本発明で好ましく実施しうる化学増感核はカルコゲン増感と貴金属増感の単独又はそれらの組合せであり、ジェームス(T. H. James)著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67～76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー Item 12008 (1974年4月)；同 Item 13452 (1975年6月)；同 Item 307105 (1989年11月)、米国特許第2,642,361号、同3,297,446号、同3,772,031号、同3,857,711号、同3,901,714号、同4,266,018号、および同3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号に記載されるようにpAg 5～10、pH 5～8および温度30～80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せで行なうことができる。

【0141】硫黄増感においては、不安定イオウ化合物を用い、具体的には、チオ硫酸塩（例えば、ハイポ）、チオ尿素類（例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、アリルチオ尿素等）、ローダニン類、メルカプト類、チオアミド類、チオヒダントイン類、4-オキソ-オキサゾリジン-2-チオン類、ジあるいはポリスルフィド類、ポリチオン酸塩および元素状イオウ、ならびに米国特許第3,857,711号、同4,266,018号および同4,054,457号に記載されている公知の硫黄含有化合物を用いることができる。硫黄増感核は貴金属増感と組み合わせて用いられる場合が多い。

【0142】本発明のハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当り $1\times 10^{-7}\sim 1\times 10^{-3}$ モルであり、さらに好ましいのは $5\times 10^{-7}\sim 1\times 10^{-4}$ モルである。

【0143】セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、例えば、米国特許第3,297,446号、同3,297,447号等に記載のセレン化合物を用いることができ、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレノ尿素類（例えば、N,N-ジメチルセレノ尿素、テトラメチルセレノ尿素等）、セレノケトン類（例えば、セレノアセトン）、セレノアミド類（例えば、セレノアセトアミド）、セレノカルボン酸およびエステル類、イソセレノシアネート類、セレナイド類（例えば、ジエチルセレナイド、トリフェニルフォスフィンセレナイド）、セレノフォスフェート類（例えば、トリ-p-トリルセレノフォスフェート）等のセレン化合物を用いることができる。セレン増感核は硫黄増感核あるいは

貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。

【0144】セレン増感剤の使用量は、使用するセレン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学熱成条件等により変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当り $10^{-8} \sim 10^{-4}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-5}$ モル程度を用いる。

【0145】本発明で用いられるテルル増感剤としては、カナダ特許第800,958号、英国特許第1,295,462号、同1,396,696号、特願平2-333819号、同3-131598号等に記載の化合物を用いることができる。

【0146】貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレン化物等の公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 R_2PdX_4 、または R_2PdX_6 で表わされる。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、臭素またはヨウ素原子を表わす。

【0147】具体的には、 K_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Na_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_6$ 、 Li_2PdCl_4 、 Na_2PdCl_6 。または K_2PdBr_4 が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレンシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0148】本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルであり、さらに好ましいのは $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-4}$ モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は $5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルである。チオシアン化合物あるいはセレンシアン化合物の好ましい範囲は $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルである。

【0149】本発明のハロゲン化銀乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あるいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することは好ましい。

【0150】ここで還元増感とはハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熱成と呼ばれるpAg1~7の低pAgの雰囲気中で成長させるあるいは、熱成させる方法、高pH熱成と呼ばれるpH8~11の高pHの雰囲気中で成長させる、あるいは熱成させる方法のいずれを選ぶことができる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

【0151】還元増感剤としては第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジンおよびその誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などの公知の還元増感

剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、アミノイミノメタンスルフィン酸（俗名、二酸化チオ尿素）、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。

【0152】いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同3,411,914号、同3,554,757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」138~143頁に記載されている。

【0153】本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀等の水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀等の水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ 、 $2NaCO_3 \cdot 3H_2O_2$ 、 $Na_4P_2O_7 \cdot 2H_2O_2$ 、 $2Na_2SO_4 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば $K_2S_2O_8$ 、 $K_2C_2O_8$ 、 $K_2P_2O_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $K_2[Ti(O_2)_2C_2O_4] \cdot 3H_2O$ 、 $4K_2SO_4 \cdot Ti(O_2)_2OH \cdot SO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $Na_3[VO(O_2)(C_2H_4)_2 \cdot 6H_2O]$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 $KMnO_4$ ）、クロム酸塩（例えば、 $K_2Cr_2O_7$ ）などの酸素酸塩、沃素や臭素などのハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば過沃素酸カリウム）高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩などがある。

【0154】また、有機の酸化剤としては、p-キノンなどのキノン類、過酢酸や過安息香酸などの有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0155】前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。

【0156】本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール

類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）など；メルカプトビリミジン類；メルカプトトリアジン類；たとえばオキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に、4-ヒドロキシ-6-メチル（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン）、ペンタアザインデン類などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。たとえば米国特許第3, 954, 474号、同3, 982, 947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特願昭62-47225号に記載された化合物がある。か

より防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。

【0157】本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によって分光増感されることが本発明の効果を発揮するのに好ましい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキサノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

【0158】メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

【0159】これらの増感色素は単独に用いてもよい

が、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同2, 977, 229号、同3, 397, 060号、同3, 522, 052号、同3, 527, 641号、同3, 617, 293号、同3, 628, 964号、同3, 666, 480号、同3, 672, 898号、同3, 679, 428号、同3, 703, 377号、同3, 769, 301号、同3, 814, 609号、同3, 837, 862号、同4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同1, 507, 803号、特公昭43-4936号、同53-12, 375号、特開昭52-110, 618号、同52-109, 925号に記載されている。

【0160】増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0161】増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3, 628, 969号、および同第4, 225, 666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に進めなうことも、特開昭58-113, 928号に記載されているように化学増感に先立って進めなうことも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第4, 225, 666号に教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4, 183, 756号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

【0162】添加量は、ハロゲン化銀1モル当り、 4×10^{-6} ~ 8×10^{-3} モルで用いることができるが、より好ましいハロゲン化銀粒子サイズ0.2~1.2 μm の場合は約 5×10^{-5} ~ 2×10^{-3} モルがより有効である。

【0163】本技術に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

【0164】これらの添加剤は、より詳しくはリサーチディスクロージャー Item 17643（1978年12月）、同 Item 18716（1979年11月）および同 Item 307105（1989年11月）に記載されており、その該当箇所を以下にまとめて示した。

【0165】

91	92
添加剤種類	R D 1 7 6 4 3 R D 1 8 7 1 6 R D 3 0 7 1 0 5
1 化学増感剤	23頁 648頁右欄 996頁
2 感度上昇剤	同 上
3 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁 648頁右欄～ 649頁右欄 996右～ 998右
4 増 白 剤	24頁 998右
5 かぶり防止剤 および安定剤	24～25頁 649頁右欄 998右～1000右
6 光吸収剤、フ ィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁 649頁右欄～ 650頁左欄 1003左～1003右
7 ステイン防止剤	25頁右欄 650左～右欄
8 色素画像安定剤	25頁
9 硬 膜 剤	26頁 651頁左欄 1004右～1005左
10 バインダー	26頁 同 上 1003右～1004右
11 可塑剤、潤滑剤	27頁 650頁右欄 1006左～1006右
12 塗布助剤、表面 活性剤	26～27頁 同 上 1005左～1006左
13 スタチック防止 剤	27頁 同 上 1006右～1007左

本発明においては、感光性ハロゲン化銀と共に、有機金属塩を酸化剤として併用することもできる。このような有機金属塩の中で、有機銀塩は、特に好ましく用いられる。上記の有機銀塩酸化剤を形成するのに使用し得る有機化合物としては、米国特許第4,500,626号第52～53欄等に記載のベンゾトリアゾール類、脂肪酸その他の化合物がある。また米国特許第4,775,613号記載のアセチレン銀も有用である。有機銀塩は、2種以上を併用してもよい。以上の有機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1モルあたり0.01～10モル、好ましくは0.01～1モルを併用することができる。感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の塗布量合計は銀換算で0.05～10g/m²、好ましくは0.1～4g/m²が適当である。

【0166】本発明の感光材料を、露光後、現像する方法としては、熱現像、現像主薬を感光材料に内蔵してアルカリ処理液で現像するアクチベーター法、および現像主薬／塩基を含む処理液で現像する方法がある。

【0167】感光材料の加熱処理は当該技術分野では公知であり、熱現像感光材料とそのプロセスについては、例えば、写真工学の基礎(1979年、コロナ社発行)の553頁～555頁、1978年4月発行映像情報40頁、Nebletts Handbook of Photography and Reprography 7th Ed.(Van Nostrand and Reinhold Company)の32～33頁、米国特許第3,152,904号、同第3,301,678号、同第3,392,020号、同第3,457,075号、英国特許第1,131,108号、同第1,167,777号およびリサーチ・ディスクローチャー誌1978年6月号9～15頁(RD-17029)に記載されている。

【0168】アクチベーター処理とは、発色現像主薬を感光材料の中に内蔵させておき、発色現像主薬を含まない処理液で現像処理を行う処理方法をさしている。この場合の処理液は通常の現像処理液成分に含まれている発色現像主薬を含まないことが特徴で、その他の成分(例えばアルカリ、補助現像主薬など)を含んでいても良い。アクチベーター処理については欧州特許第545,491A1号、同第565,165A1号などの公知文献に例示されている。

【0169】現像主薬／塩基を含む処理液で現像する方法は、RD.No.17643の28～29頁、同No.18716の651左欄～右欄、および同No.307105の880～881頁に記載されている。本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例及び好ましい例としてはEP556700Aの28頁43～52行目に記載の化合物が挙げられる。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、N,N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリメタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤、

エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カブラー、競争カブラー、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N, N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(o-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を添加する。発色現像液のpHは9~12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3リットル以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ml以下にすることもできる。補充量を低減する場合には処理槽の空気と接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。処理槽での写真処理液と空気との接触による処理効果は、開口率(=[処理液と空気との接触面積cm²]/[処理液の容量cm³])で評価することができる。この開口率は、0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001~0.05である。開口率を低減させる方法としては、処理槽の写真処理液面に浮き蓋等の遮蔽物を設けるほかに、特開平1-82032号に記載された可動蓋を設ける方法、特開昭63-216050号に記載されたスリット現像処理方法を挙げることができる。開口率は、発色現像及び黑白現像の両工程のみならず、後続の諸工程、例えば、漂白、漂白定着、定着、水洗、安定化などの全ての工程において低減することが好ましい。また、現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。発色現像処理の時間は、通常2~5分の間で設定されるが、高温、高pHとし、かつ発色現像主薬を高濃度を使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることもできる。

【0170】次に本発明においてアクチベーター処理の場合に用いられる処理素材および処理方法について詳細に説明する。

【0171】本発明に用いられる処理素材および処理方法について詳細に説明する。本発明において、感光材料は現像(銀現像/内蔵還元剤のクロス酸化)、脱銀、および水洗または安定化処理される。また水洗または安定化処理後、アルカリ付与などの発色増強のための処理も施される場合がある。

【0172】本発明で感光材料を現像処理する際、現像

液にはハロゲン化銀の現像主薬として機能し、および/または銀現像で生じる現像主薬酸化体が感光材料中に内蔵してある発色用の還元剤をクロス酸化する機能を有する化合物が用いられる。好ましくはピラゾリドン類、ジヒドロキシベンゼン類、レダクトン類およびアミノフェノール類が用いられ、特に好ましくはピラゾリドン類が用いられる。

【0173】ピラゾリドン類としては1-フェニル-3-ピラゾリドン類が好ましく、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-フェニル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-p-クロロフェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-2-ヒドロキシメチル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-2-アセチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-2-ヒドロキシメチル-5-フェニル-3-ピラゾリドンなどがある。

【0174】ジヒドロキシベンゼン類としては、ハイドロキノン、クロロハイドロキノン、ブロムハイドロキノン、イソプロピルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2, 3-ジクロロハイドロキノン、2, 5-ジクロロハイドロキノン、2, 5-ジメチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノスルホン酸カリウム等がある。

【0175】レダクトン類としては、アスコルビン酸またはその誘導体が好ましく、特開平6-148822号3頁~10頁に記載の化合物が用いられる。特にL-アスコルビン酸ナトリウムやエリソルビン酸ナトリウムが好ましい。

【0176】p-アミノフェノール類としては、N-メチル-p-アミノフェノール、N-(β-ヒドロキシエチル)-p-アミノフェノール、N-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン、2-メチル-p-アミノフェノール、などがある。

【0177】これら化合物は通常単独で用いるが、現像およびクロス酸化活性を高めるために2種以上併用して用いることも好ましい。これら化合物の現像液中での使用量は、2.5×10⁻⁴モル/リットル~0.2モル/リットル、好ましくは0.0025モル/リットル~0.1モル/リットル、更に好ましくは0.001モル/リットル~0.05モル/リットルである。

【0178】本発明の現像液に用いられる保恒剤としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム、ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム、ヒドロキシアミン・硫酸塩があり、使用量としては

0.1モル/リットル以下、好ましくは0.001～0.02モル/リットルの範囲で用いられる場合がある。感光材料に高塩化銀乳剤を使用する場合には、上記化合物は0.001モル/リットル以下、好ましくは全く含有されないこともある。本発明では、前記ヒドロキシアミンや亜硫酸イオンに替えてジエチルヒドロキシルアミンや特開平4-97355記載のシアルキルヒドロキシルアミン類、有機保恒剤を含有することが好ましい。

【0179】本発明において現像液中に塩素イオン、臭素イオンや沃素イオンなどのハロゲンイオンが含有される。ここでハライドは現像液中に直接添加されてもよく、現像処理中に感光材料から現像液に溶出してもよい。

【0180】本発明に使用される現像液は、好ましくはpH8～13、より好ましくは9～12である。上記pHを保持するために、各種緩衝液を用いるのが好ましい。炭酸塩、リン酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩を用いることが好ましい。

【0181】該緩衝剤の現像液への添加量は、0.05モル/リットル以上であることが好ましく、特に0.1モル～0.4モル/リットルであることが特に好ましい。

【0182】その他、現像液中にはカルシウムやマグネシウムの沈殿防止剤として、あるいは現像液の安定性向上のために、各種キレート剤を用いることができる。これらのキレート剤の添加量は、現像液中の金属イオンを隠蔽するのに十分な量であればよく、例えば1リットル当たり0.1g～10g程度である。

【0183】本発明においては、必要に応じて任意のカブリ防止剤を添加できる。カブリ防止剤としては、塩化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムの如きアルカリ金属ハロゲン化合物および含窒素ヘテロ環化合物が用いられる。含窒素ヘテロ環化合物の添加量は、 1×10^{-5} ～ 1×10^{-2} モル/リットル、好ましくは、 2.5×10^{-5} ～ 1×10^{-3} モル/リットルである。

【0184】現像液には、必要により任意の現像促進剤を添加できる。

【0185】現像液には、蛍光増白剤を含有するのが好ましい。特に4,4'-ジアミノ-2,2'-ジスルホスチルベン系化合物を用いるのが好ましい。

【0186】本発明に適用される現像液の処理温度は20～50℃、好ましくは30～45℃である。処理時間は5秒～2分、好ましくは10秒～1分である。補充量は少ない方が好ましいが、感光材料1㎡当たり15～600ml、好ましくは25～200ml、更に好ましくは35～100mlである。

【0187】現像の後には脱銀処理される。脱銀処理には、定着処理する場合と漂白および定着処理する場合がある。漂白および定着処理する場合、漂白処理と定着処

理を個別に行なってもよいし、同時に行なってもよい（漂白定着処理）。更に二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、または漂白定着処理後に漂白処理することも目的に応じて任意に実施できる。また現像の後に脱銀処理を施さず、安定化処理し、銀塩や色像を安定化処理することも場合によっては好ましい。

【0188】また現像の後に、西独特許(OLS)1,813,920号、同2,044,993号、同2,735,262号、特開昭48-9728号、同49-84240号、同49-102314号、同51-53826号、同52-13336号、同52-73731号等に記載の過酸化剤、亜ハロゲン酸類、ヨードソ化合物およびコバルト(III)錯化合物を用いた画像補強処理（補力）を施すことができる。更に画像補強を強めるために、前記現像液に上記画像補強のための酸化剤を添加し、一浴で現像と画像補力を同時に施すこともできる。特に過酸化水素が、増幅率が高く好ましい。これら画像補力法は、感光材料の銀量を大幅に低減できるため、漂白処理が不用で、かつ安定化処理等で銀（や銀塩）の排出しないですむこと等が可能になり環境保全上好ましい処理方法である。

【0189】漂白液や漂白定着液に用いられる漂白剤としては、例えば鉄(III)、コバルト(III)、クロム(IV)、銅(II)等の多価金属の化合物、過酸類、キノン類やニトロ化合物等が挙げられる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩、1,3-ジアミノプロパン四酢酸鉄(III)錯塩のアミノポリカルボン酸鉄(III)や過酸化水素、過硫酸塩等は迅速処理および環境汚染防止の観点から好ましい。これらのアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩を用いた漂白液または漂白定着液のpHは3～8で用いられ、好ましくは5～7である。過硫酸塩や過酸化水素を用いた漂白液のpHは、4～11で用いられ、好ましくは5～10である。

【0190】漂白液、漂白定着液およびそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。

【0191】漂白液、漂白定着液や定着液には、従来から知られている再ハロゲン化剤やpH緩衝剤や金属腐食防止剤等の添加剤を用いることができる。特に漂白ステインを防止するためにも酸解離定数(pKa)が2～7の有機酸を含有させることが好ましい。

【0192】定着液や漂白定着液に用いられる定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオ尿素類、多量の沃化物塩および特開平4-365037号11頁～21頁や同5-66540号1088頁～1092頁に記載のスルフィド基を有する含窒素ヘテロ環系化合物、メソイオン系化合物、チオエーテル系化合物を挙げることができる。定着液や漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル重亜硫酸付加物あるいは欧州特許第294769A号に記載のスルフィン酸化合

物が好ましい。

【0193】定着液や漂白定着液には、さらに各種の蛍光増白剤；消泡剤；界面活性剤；ポリビニルピロリドン；メタノール等を含有させることができる。

【0194】脱銀工程の処理温度は20～50℃、好ましくは30～45℃である。処理時間は5秒～2分、好ましくは10秒～1分である。補充量は少ない方が好ましいが、感光材料1㎡当たり15～600ml、好ましくは25～200ml、更に好ましくは35～100mlである。蒸発分量を水で補う程度で、無補充で処理することも好ましい。

【0195】本発明の感光材料は、脱銀処理後に水洗工程を経るのが一般的である。安定化処理を施した場合には、水洗工程を省いてもよい。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の方法や特開昭58-127926号、同58-137837号、同58-140741号に記載の公知の方法すべて用いることができる。また、撮影用カラー感光材料の処理に代表される色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を最終浴として使用するような水洗工程-安定化工程をおこなってもよい。水洗液および安定化液には、亜硫酸塩；無機リン酸、ポリアミノカルボン酸、有機アミノホスホン酸のような硬水軟化剤；Mg塩、Al塩、Bi塩のような金属塩；界面活性剤；硬膜剤；pH緩衝剤；蛍光増白剤；含窒素ヘテロ環化合物のような銀塩形成剤などを使用できる。安定化液の色素安定化剤としては、ホルマリンやグルタルアルデヒドなどのアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸付加物などを挙げることができる。

【0196】水洗や安定化液のpHは4～9であり、好ましくは5～8である。処理温度は15～45℃であり、好ましくは25℃～40℃である。処理時間は5秒～2分、好ましくは10秒～40秒である。上記水洗および/または安定化液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用できる。

【0197】水洗水および/または安定化液量は種々の条件によって広範囲に設定しうるが、補充量は感光材料1㎡当たり15～360mlが好ましく、25～120mlが更に好ましい。この補充水量の低減のために複数のタンクを用い、多段向流方式で実施することが好ましい。

【0198】本発明においては、節水のためにオーバーフロー液やタンク内液を逆浸透膜で処理した水を有用できる。例えば逆浸透による処理は、多段向流水洗および/または安定化の第2タンク以降の水に対して行なうのが好ましい。

【0199】本発明においては、攪拌はできるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては特開昭62-183460号、同62-183461号に記載の感光材料の乳剤面に処理液のジェット噴

流を衝突させる方法、特開昭62-183461号の回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法、更には液中に設けられたワイバースレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによって攪拌効果を向上させる方法や、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、現像液、漂白液、定着液、漂白定着液、安定化液、水洗いいずれにおいても有用である。これらの方法は、液中の有効成分の感光材料中への供給や感光材料の不要成分の拡散を促進する点で有効である。

【0200】本発明においては、いずれの浴の液開口率〔空気接触面積(㎤)/液体積(㎤)〕がいかなる状態でも優れた性能を示すが、液成分の安定性の点から液開口率としては0～0.1㎤⁻¹が好ましい。連続処理においては、実用的にも0.001㎤⁻¹～0.05㎤⁻¹の範囲が好ましく、更に好ましくは0.002～0.03㎤⁻¹である。

【0201】本発明の感光材料に用いられる自動現像機は、特開昭60-191257号、同60-191258号、同60-191259号に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は、各工程の処理時間の短縮や処理液補充量の低減に特に有効である。また処理時間の短縮化のためにはクロスオーバー時間(空中時間)を短くすることが好ましく、例えば特開平4-86659号の図4、5または図6、および特開平5-66540号の図4または図5に記載の各処理間を遮蔽効果のあるブレードを介して搬送する方法が好ましい。また連続処理で各処理液が蒸発により濃縮する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。

【0202】本発明における工程の処理時間とは、ある工程での感光材料の処理が開始してから次の工程での処理が開始されるまでの所要時間を意味する。自動現像機での実際の処理時間は通常線速度と処理浴の容量によって決まるが、本発明では線速度の目安として500～4000mm/分が挙げられる。特に小型現像機の場合には500～2500mm/分が好ましい。全処理工程つまり、現像工程から乾燥工程までの処理時間は、360秒以下が好ましく、120秒以下がさらに好ましく、特に90～30秒で使用することが好ましい。ここで処理時間とは、感光材料が現像液に浸せきしてから、処理機乾燥部から出るまでの時間である。

【0203】本技術に関する処理剤には種々の添加剤が用いられ、より詳しくはリサーチ・ディスクロージャーItem 36544(1994年9月)に記載されており、その該当箇所を以下にまとめて示した。

【0204】

処理剤種類	頁
現像主薬	536
現像主薬の保恒剤	537 左欄
カブリ防止剤	537
キレート剤	537 右欄
緩衝剤	537 右欄
界面活性剤	538 左欄および 539 左欄
漂 白 剤	538
漂白促進剤	538 右欄～539 左欄
漂白用キレート剤	539 左欄
再ハロゲン化剤	539 左欄
定 着 剤	539 右欄
定着剤の保恒剤	539 右欄
定着用キレート剤	540 左欄
安定化用界面活性剤	540 左側
安定化用スカム防止剤	540 右側
安定用キレート剤	540 右側
防菌防ばい剤	540 右側
色像安定化剤	540 右側

【0205】本技術での節水技術としては、詳しくはリサーチ・ディスクロージャー Item36544 (1994年9月) 540頁右欄～541頁左欄に記載されている。

【0206】次に、本発明において、熱現像処理の場合に用いられる処理素材及び処理方法について詳細に説明する。

【0207】本発明の感光材料には銀現像及び色素形成反応を促進する目的で塩基又は塩基ブレイカーを用いることが好ましい。塩基ブレイカーとしては、熱により脱炭酸する有機酸と塩基の塩、分子内求核置換反応、ロッセン転移またはベックマン転移によりアミン類を放出する化合物などがある。その具体例は、米国特許第4,514,493号、同4,657,848号および公知技術第5号(1991年3月22日、アズテック有限会社発行)の55頁から86頁等に記載されている。また、後述する欧州特許公開210,660号、米国特許第4,740,445号に記載されているような、水に難溶な塩基性金属化合物およびこの塩基性金属化合物を構成する金属イオンと水を媒体として錯形成反応しうる化合物(錯形成化合物という)の組合せで塩基を発生させる方法でも良い。塩基又は塩基ブレイカーの使用量は0.1～20g/m²、好ましくは1～10g/m²である。

【0208】本発明の感光材料には、熱現像を促進する目的で熱溶剤を添加しても良い。その例としては、米国特許第3,347,675号および同第3,667,959号に記載されているような極性を有する有機化合物が挙げられる。具体的にはアミド誘導体(ベンズアミド等)、尿素誘導体(メチル尿素、エチレン尿素等)、スルホンアミド誘導体(特公平1-40974号および特

20 公平4-13701号に記載されている化合物等)、ポリオール化合物ソルビトール類)、およびポリエチレングリコール類が挙げられる。熱溶剤が水不溶性の場合は、固体分散物として用いることが好ましい。添加する層は目的に応じ、感光層、非感光性層のいずれでも良い。熱溶剤の添加量は、添加する層のバインダーの10重量%～500重量%、好ましくは20重量%～300重量%である。

【0209】熱現像工程の加熱温度は、約50℃から200℃であるが、特に60℃から150℃が有用である。

【0210】熱現像工程において、加熱現像時に空気を遮断したり、感材からの素材の揮散を防止したり、処理用の素材を感光材料に供給したり、現像後に不要になる感光材料中の素材(YF染料、AH染料等)あるいは現像時に生成する不要成分を除去したりするために、感光材料とは別の材料を感光材料の感材面に重ねて加熱しても良い。この場合に用いる処理シートの支持体とバインダーには、感光材料と同様のものを用いることが出来る。処理シートには、前述の染料の除去その他の目的で、媒染剤を添加しても良い。媒染剤は写真分野で公知のものを用いることが出来、US4,50,626号第58～59欄や、特開昭61-88256号32～41頁、特開昭62-244043号、特開昭62-244036号等に記載の媒染剤を挙げることが出来る。また、US4,463,079号記載の色素受容性の高分子化合物を用いても良い。

【0211】処理シートを用いる場合には、塩基又は塩基ブレイカーは、別シートに含有させるのが感光材料の生保存性を高める意味で好ましい。また、熱溶剤については、目的に応じ、感光材料、処理シートのいずれに

入れても良いし、両方に入れても良い。

【0212】処理シートを用いて熱現像する場合には、現像促進あるいは、処理用素材の転写促進、不要物の拡散促進の目的で、溶媒を用いても良い。具体的には、米国特許第4,704,245号、同4,470,445号、特開昭61-238056号等に記載されている。この方式においては、加熱温度は、用いる溶媒の沸点以下が好ましい。例えば溶媒が水の場合は、50℃～100℃が好ましい。現像の促進および／または処理用素材の拡散転写のために用いる溶媒の例としては、水、無機 10 のアルカリ金属塩や有機の塩基を含む塩基性の水溶液（これらの塩基としては画像形成促進剤の項で記載したものが用いられる）、低沸点溶媒または低沸点溶媒と水もしくは前記塩基性水溶液との混合溶液が挙げられる。また界面活性剤、かぶり防止剤、難溶性金属塩との錯形成化合物、防敵剤、防菌剤を溶媒中に含ませてもよい。これらの熱現像工程で用いられる溶媒としては、水が好ましく用いられるが、水としては一般に用いられる水であれば何を用いても良い。具体的には蒸留水、水道水、井戸水、ミネラルウォーター等を用いることができる。 20 また本発明の感光材料および受像要素を用いる熱現像装置においては水を使い切りで使用しても良いし、循環し繰り返し使用してもよい。後者の場合材料から溶出した成分を含む水を使用することになる。また特開昭63-144,354号、同63-144,355号、同62-38,460号、特開平3-210,555号等に記載の装置や水を用いても良い。これらの溶媒は感光材料、処理シートまたはその両者に付与する方法を用いることができる。その使用量は全塗布膜の最大膨潤体積に 30 相当する溶媒の重量以下でよい。この水を付与する方法としては、例えば特開昭62-253,159号(5)頁、特開昭63-85,544号等に記載の方法が好ましく用いられる。また、溶媒をマイクロカプセルに閉じ込めたり、水和物の形で予め感光材料もしくは処理シートまたはその両者に内蔵させて用いることもできる。付与する水の温度は前記特開昭63-85,544号等に記載のように30℃～60℃であれば良い。

【0213】少量の水あるいは溶媒の存在下に熱現像を行う場合、欧州特許公開210,660号、米国特許第4,740,445号に記載されているように、水に難 40 溶性な塩基性金属化合物およびこの塩基性金属化合物を構成する金属イオンと水を媒体として錯形成反応しうる化合物（錯形成化合物という）の組合せて塩基を発生させる方法を採用するのが効果的である。この場合、水に難溶性な塩基性金属化合物は感光材料に、錯形成化合物は処理シートに添加するのが、生保存性の点で望ましい。

【0214】現像工程における加熱方法としては、加熱されたブロックやプレートに接触させたり、熱板、ホットプレッサー、熱ローラー、熱ドラム、ハロゲンランプヒーター、赤外および遠赤外ランプヒーターなどに接触 50

させたり高温の雰囲気中を通過させる方法などがある。感光材料と処理シートを重ね合わせる方法は特開昭62-253,159号、特開昭61-147,244号（27）頁記載の方法が適用できる。

【0215】本発明の写真要素の処理には種々の熱現像装置のいずれもが使用できる。例えば、特開昭59-75,247号、同59-177,547号、同59-181,353号、同60-18,951号、実開昭62-25,944号、特願平4-277,517号、同4-243,072号、同4,244,693号、同6-164,421号、同6-164,422号等に記載されている装置などが好ましく用いられる。また市販の装置としては富士写真フイルム（株）製ビクトロスタット100、同ビクトロスタット200、同ビクトロスタット300、同ビクトロスタット330、同ビクトロスタット50、同ビクトログラフィー3000、同ビクトログラフィー2000などが使用できる。

【0216】本発明の感光材料およびまたは処理シートは加熱現像のための加熱手段としての導電性の発熱体層を有する形態であっても良い。この発明の発熱要素には、特開昭61-145,544号等に記載のものを利用 50 できる。

【0217】感光材料には、塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は公知技術第5号（1991年3月22日、アズテック有限会社発行）の136～138頁、特開昭62-173,463号、同62-183,457号等に記載されている。感光材料には、スベリ性防止、帯電防止、剥離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号第8～17欄、特開昭61-20944号、同62-135826号等に記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油などのオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂などの固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。

【0218】感材には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数が0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の値を表す（25℃、60%RH）。この評価において相手材として感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリ

ジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【0219】また本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。帯電防止剤として最も好ましいものは、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 、 V_2O_5 の中から選ばれた少くとも1種の体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である粒子サイズ $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物(Sb 、 P 、 B 、 In 、 S 、 Si 、 C など)の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感材への含有量としては $5 \sim 500 \text{mg}/\text{m}^2$ が好ましく、特に好ましくは $10 \sim 350 \text{mg}/\text{m}^2$ である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は $1/300 \sim 100/1$ が好ましく、より好ましくは $1/100 \sim 100/5$ である。

【0220】感光材料または処理シートの構成(バック層を含む)には、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のヒビ割れ防止、圧力増減感防止等の膜物性改良の目的で種々のポリマーラテックスを含有させることができる。具体的には、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号等に記載のポリマーラテックスのいずれも使用できる。特に、ガラス転移点の低い(40°C 以下)ポリマーラテックスを媒染層に用いると媒染層のヒビ割れを防止することができ、またガラス転移点が高いポリマーラテックスをバック層に用いるとカール防止効果が得られる。

【0221】本発明の感材にマツト剤を用いる場合、マツト剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マツト剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5(モル比))、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては $0.8 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、その粒径分布も狭い方が好ましく、平均粒径の $0.9 \sim 1.1$ 倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。又、マツト性を高めるために $0.8 \mu\text{m}$ 以下の微粒子を同時に添加することも好ましく、例えばポリメチルメタクリレート($0.2 \mu\text{m}$)、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1(モル比))、 $0.3 \mu\text{m}$)、ポリスチレン粒子($0.25 \mu\text{m}$)、コロイダルシリカ($0.03 \mu\text{m}$)が挙げられる。具体的には、特開昭61-88256号(29)頁に記載されている。その他、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂ビーズなどの特開昭63-274944号、同63-274952

号記載の化合物がある。その他前記リサーチ・ディスクロージャー記載の化合物が使用できる。

【0222】熱現像系で用いる場合の感光材料および処理シートの支持体としては、処理温度に耐えることのできるものが用いられる。一般的には、日本写真学会編「写真工学の基礎-銀塩写真編-」、(株)コロナ社刊(昭和54年)(223)~(240)頁記載の紙、合成高分子(フィルム)等の写真用支持体が挙げられる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、セルロース類(例えばトリアセチルセルロース)等が挙げられる。これらは、単独で用いることもできるし、ポリエチレン等の合成高分子で片面または両面をラミネートされた支持体として用いることもできる。この他に、特開昭62-253,159号(29)~(31)頁、特開平1-161,236号(14)~(17)頁、特開昭63-316,848号、特開平2-22,651号、同3-56,955号、米国特許第5,001,033号等に記載の支持体を用いることができる。

【0223】特に耐熱性やカール特性の要求が厳しい場合、感光材料用の支持体として特開平6-41281号、同6-43581号、同6-51426号、同6-51437号、同6-51442号、特願平4-251845号、同4-231825号、同4-253545号、同4-258828号、同4-240122号、同4-221538号、同5-21625号、同5-15926号、同4-331928号、同5-199704号、同6-13455号、同6-14666号各公報に記載の支持体が好ましく用いることができる。また、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体である支持体も好ましく用いることができる。

【0224】また、支持体と感材構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。次に下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩(クロム明ばんなど)、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど)、イソシアネート類、

活性ハロゲン化合物(2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンなど)、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。SiO₂、TiO₂、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子(0.01~10μm)をマツト剤として含有させてもよい。

【0225】また、支持体として例えば、特開平4-124645号、同5-40321号、同6-35092号、特願平5-58221号、同5-106979号記載の磁気記録層を有する支持体を用い、撮影情報などを記録することができるようにしてもよい。

【0226】磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。磁性体粒子は、 γ -Fe₂O₃などの強磁性酸化鉄、Co被着 γ -Fe₂O₃、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 γ -Fe₂O₃などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積ではS_{BET}で20m²/g以上が好ましく、30m²/g以上が特に好ましい。強磁性体の飽和磁化(σ_s)は、好ましくは3.0×10⁴~3.0×10⁵A/mであり、特に好ましくは4.0×10⁴~2.5×10⁵A/mである。強磁性体粒子を、シリカおよび/またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032号に記載された如くその表面にシランカップリング剤またはチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911号、同5-81652号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0227】磁性体粒子に用いられるバインダーは、特開平4-219569号に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体(セルロース誘導体、糖誘導体など)およびそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂のT_gは-40℃~300℃、重量平均分子量は0.2万~100万である。例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ(トリ)アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、

キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物(例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物)、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどが挙げられ、例えば特開平6-59357号に記載されている。

【0228】前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092号に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283号記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは0.1μm~10μm、好ましくは0.2μm~5μm、より好ましくは0.3μm~3μmである。磁性体粒子とバインダーの重量比は好ましくは0.5:100~60:100からなり、より好ましくは1:100~30:100である。磁性体粒子の塗布量は0.005~3g/m²、好ましくは0.01~2g/m²、さらに好ましくは0.02~0.5g/m²である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、0.01~0.50が好ましく、0.03~0.20がより好ましく、0.04~0.15が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレイ、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用でき、特開平5-341436号等に記載の塗布液が好ましい。

【0229】磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート(例えば保護層、潤滑剤層など)しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、US5, 336, 589号、同5, 250, 404号、同5, 229, 259号、同5, 215, 874号、EP466, 130号に記載されている。

【0230】上述の磁気記録層を有する感材に好ましく用いられるポリエステル支持体について更に記すが、感

材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公技番号94-6023（発明協会；1994. 3. 15）に記載されている。ポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2, 6-, 1, 5-, 1, 4-, 及び2, 7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2, 6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%~100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン2, 6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約5, 000ないし200, 000である。ポリエステルのTgは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

【0231】次にポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40℃以上Tg未満、より好ましくはTg-20℃以上Tg未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えばSnO₂やSb₂O₃等）の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトバイキング防止のため、三菱化成製のDioresin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0232】次に、撮影感材として用いる場合に感光材料を装填することのできるフィルムパトローネについて記す。本発明で使用されるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更にパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることができる。これらの帯電防止されたパトローネは特開平

1-312537号、同1-312538号に記載されている。特に25℃、25%RHでの抵抗が10¹²Ω以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在135サイズのままでよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、30cm³以下好ましくは25cm³以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの重量は5g~15gが好ましい。

【0233】更にスプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS4, 834, 306号、同5, 226, 613号に開示されている。

【0234】このカラー撮影材料を用いてカラーペーパーや熱現像感光材料にプリントを作製する方法として、特開平5-241251号、同5-19364号、同5-19363号記載の方法を用いることができる。

【0235】

【実施例】以下に、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0236】実施例1

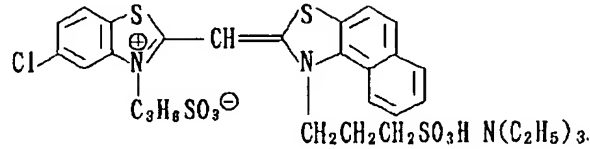
ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体表面に、コロナ放電処理を施した後ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗り層を設け、さらに3種の写真構成層を塗布して、以下に表す3層構成の印画紙

（100）を作製した。塗布液は以下のようにして調製した。第二層塗布液カブラー（ExY）17g、発色用還元剤（R-1）20g、溶媒（Solvent）80gを酢酸エチルに溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム及びクエン酸を含む16%ゼラチン溶液400gに乳化分散させて乳化分散物Aを調製した。一方、塩臭化銀乳剤A（立方体、平均粒子サイズ0.10μmの大サイズ乳剤Aと0.08μmの小サイズ乳剤Aとの3:7混合物（銀モル比）。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.08と0.10、各サイズ乳剤とも臭化銀0.3モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に極在含有させた）を調製した。この乳剤には下記に示す青感性増感色素A、B、Cが銀一モル当たり大サイズ乳剤Aに対しては、それぞれ7.1×10⁻⁴モル、また小サイズ乳剤Aに対しては、それぞれ8.5×10⁻⁴モル添加されている。また、この乳剤の化学熟成は硫黄増感剤と金増感剤が添加して行なわれた。前記の乳化分散物Aとこの塩臭化銀乳剤Aとを混合

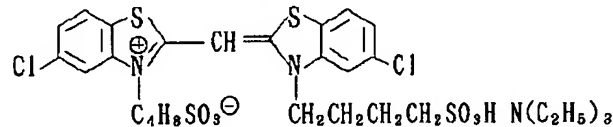
溶解し、以下に示す組成となるように第二層塗布液を調製した。乳剤塗布量は銀換算塗布量を示す。

【0237】第一層及び第三層の塗布液も第二層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬膜剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。また各層にCpd-2、Cpd-*

増感色素A



増感色素B



増感色素C



【0239】また1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀1モル当たり 3.0×10^{-3} モル添加した。

(層構成) 以下に各層の組成を示す。数字は塗布量(g/m²)を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。なお第一層に添加した1,5-ジフェニル-3-ピラゾリドンの微粒子固体分散物は特開平2-23504※

第一層

ゼラチン	1.10
1,5-ジフェニル-3-ピラゾリドン (微粒子固体分散状態)	0.02

【0242】

第二層

前記の塩臭化銀乳剤A	0.01
ゼラチン	1.54
イエローカブラー(E x Y)	0.17
発色用還元剤(R-1)	0.20
溶媒(Solvent-1)	0.82

【0243】

第三層(保護層)

ゼラチン	1.01
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度17%)	0.04

*3、Cpd-4とCpd-5をそれぞれ全量が15.0mq/m²、62.0mq/m²、50.0mq/m²および10.0mq/m²となるように添加した。第二層の塩臭化銀乳剤には下記の分光増感色素を用いた。

【0238】

【化40】

※4号の20頁に記載されている方法で調製した。

【0240】支持体

30 ポリエチレンラミネート紙

〔第一層側のポリエチレンに白色顔料(TiO₂)と青味染料(群青)を含む〕

【0241】

流動パラフィン

0.02

界面活性剤 (C p d - 1)

0.01

【0244】第二層の塗布液中のイエローカブラー、発色用還元剤とを表aに示したイエローカブラー、発色用還元剤に等モルで置き換えた以外は試料(100)の作製と全く同様にして試料(101)～(106)を作製した。

【0245】また第二層の塗布液中の塩臭化銀乳剤Aを以下に示す塩臭化銀乳剤Bに等銀量で置き換え、カブラー、発色用還元剤を表bに示すマゼンタカブラー、発色用還元剤に等モルで置き換えた以外は試料(100)と全く同様にして、試料(200)～(209)を作製した。

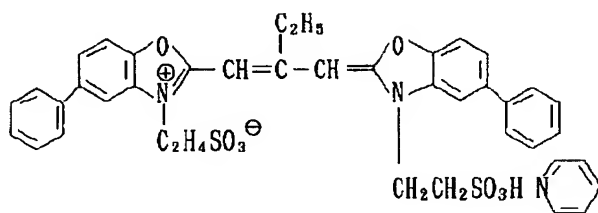
*【0246】塩臭化銀乳剤B：立方体、平均粒子サイズ0.10 μ mの大サイズ乳剤Bと、0.08 μ mの小サイズ乳剤Bとの1：3混合物(Agモル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.10と0.08、各サイズ乳剤ともAgBr0.8モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に含有させた。

【0247】塩臭化銀乳剤Bには下記の分光増感色素をそれぞれ用いた。

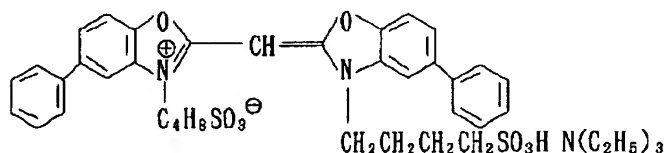
【0248】

【化41】

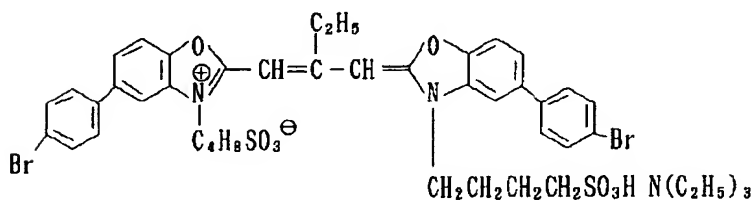
増感色素D



増感色素E



増感色素F



【0249】(増感色素Dをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては1.5 $\times 10^{-3}$ モル、小サイズ乳剤に対しては1.8 $\times 10^{-3}$ モル、また増感色素Eをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては2.0 $\times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対しては3.6 $\times 10^{-4}$ モル、また増感色素Fをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては1.0 $\times 10^{-3}$ モル、小サイズ乳剤に対しては1.4 $\times 10^{-3}$ モル添加した)

【0250】また第二層の塗布液中の塩臭化銀乳剤Aを以下に示す塩臭化銀乳剤Cに等銀量で置き換え、カブラーと発色用還元剤を表cに示すシアンカブラー、発色用還元剤に等モルで置き換えた以外は試料(100)と全く同様にして、試料(300)～(305)を作製した。

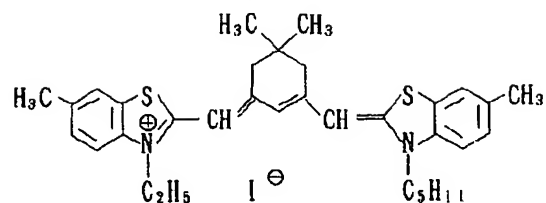
た。

塩臭化銀乳剤C：立方体、平均粒子サイズ0.10 μ mの大サイズ乳剤Cと、0.08 μ mの小サイズ乳剤との1：4混合物(Agモル比)。粒子サイズ分布の変動係数は0.09と0.11、各サイズ乳剤ともAgBr0.8モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に極在含有させた。塩臭化銀乳剤Cには下記の分光増感色素をそれぞれ用いた。

【0251】

【化42】

113
増感色素G



114

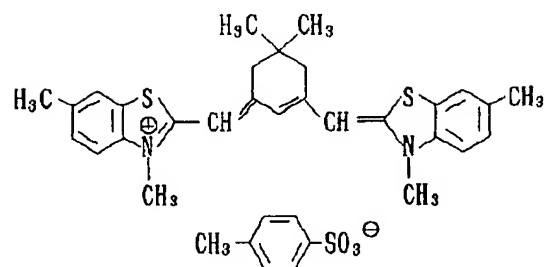
*【0252】(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては各々 2.5×10^{-4} モル、また小サイズ乳剤に対しては 3.9×10^{-4} モル添加した)

【0253】

【化43】

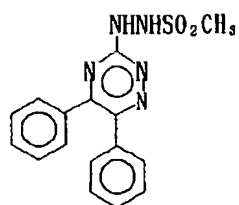
増感色素H

10



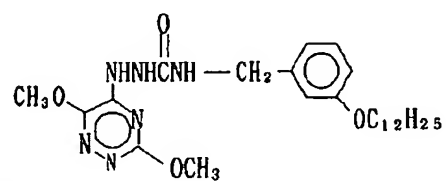
(R-1)

*



(米国特許4,481,268号 例示化合物(33))

(R-2)



(特願平7-49287号 例示化合物(54))

【0254】

【化44】

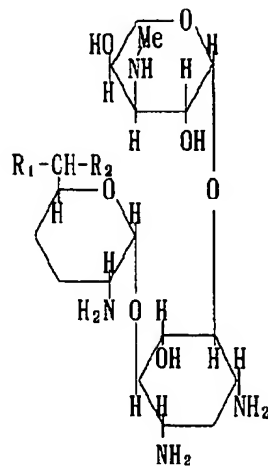
と $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3-\overset{\oplus}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{COO}^\ominus$

の 7 : 3 混合物 (重量比)

O=C1NC(=S)c2ccccc12CCCCOC(=O)c1ccc(O)cc1

【化45】

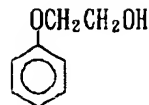
117
(Cpd-4) 防腐剤



	R ₁	R ₂
a	-Me	-NHMe
b	-Me	-NH ₂
c	-H	-NH ₂
d	-H	-NHMe

a、b、c、dの1:1:1:1混合物

(Cpd-5) 防腐剤



(Solv-1) 溶媒



【0256】富士フイルム株式会社製FWH型感光計（光源の色温度3200°K）を使用して上記のように作製した試料（100）～（106）に対してはセンシトメトリー用青色フィルターで、試料（200）～（209）にはセンシトメトリー用緑色フィルターで、試料（300）～（305）にはセンシトメトリー用赤色フィルターで階調露光を与えた。

*【0257】露光後の試料を下記の処理液を用い、下記の処理工程にて処理を行なった。

処理工程1

処理工程	温度	時間
現像	40°C	40秒
リンス	室温	45秒

*【0258】

現像液（過酸化水素含有アルカリ活性化液）

水	600 ml
リン酸カリウム	40 g
KCl	5 g
ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸(30%)	4 ml
H ₂ O ₂	10 ml
水を加えて	1000 ml
pH（25°C/水酸化カリウムにて）	11.5

【0259】リンス液としては、脱イオン水（導電率5μS/cm以下）に塩素化イソシアヌール酸ナトリウム（0.02g/リットル）を添加したもの（pH6.5）を用いた。

【0260】処理後のサンプルの最大発色濃度部を試料（100）～（106）に対しては、青色光、試料（200）～（209）に対しては緑色光、試料（300）～（305）に対しては赤色光にて測定した。結果をそれぞれ表1、表2、表3に示す。

【0261】

【表1】

表1

試料 No.	発色用還元剤	カプラー	最大発色濃度	備考
100	R-1	C-21	0.12	比較例
101	D-1	"	0.82	本発明
102	D-2	"	0.80	"
103	D-4	"	0.76	"
104	D-7	"	0.61	"
105	D-9	"	0.65	"
106	D-16	"	0.24	"

【0262】

【表2】

表2

試料 No.	発色用還元剤	カプラー	最大発色濃度	備考
200	R-1	C-56	0.17	比較例
201	D-1	"	1.02	本発明
202	D-4	"	0.95	"
203	D-3	"	0.88	"
204	D-17	"	0.31	"
205	R-1	C-63	0.16	比較例
206	D-1	"	0.94	本発明
207	D-4	"	0.87	"
208	R-2	"	0.52	比較例
209	D-19	"	0.79	本発明

【0263】

【表3】

表3

試料 No.	発色用還元剤	カプラー	最大発色濃度	備考
300	R-1	C-44	0.21	比較例
301	D-1	"	1.05	本発明
302	D-4	"	0.97	"
303	R-1	C-66	0.22	比較例
304	D-1	"	1.01	本発明
305	D-4	"	0.90	"

【0264】表1、2、3から明らかなように、本発明の発色用還元剤を用いることにより、補助現像主薬を感光材料中に内蔵し、過酸化水素によって補力処理した場合でも高い発色濃度が得られることが分かる。

【0265】実施例2

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体表面に、コロナ放電処理を施した後ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗り層を設け、さらに種々の写真構成層を塗布して、以下に表す層構成の多層カラー印画紙(400)を作製した。塗布液は以下のようにして調製した。

【0266】第一層塗布液

カプラー(E x Y) 17g、発色用還元剤(R-1) 20g、溶媒(Sol v-2) 80gを酢酸エチルに溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム及びクエン酸を含む16%ゼラチン溶液400gに乳化分散させて乳化分散物Aを調製した。一方、塩臭化銀乳剤D(立方体、平均粒子サイズ0.88 μ mの大サイズ乳剤Dと0.70 μ mの小サイズ乳剤Dとの3:7混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.08と0.10、各サイズ乳剤とも臭化銀0.3モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に極在含有させた)を調製した。この乳剤には実施例1で用いた青感性増感色素A、B、Cが銀一モル当たり大サイズ乳剤Dに対しては、それぞれ 1.4×10^{-4} モル、また小サイズ乳剤Dに対しては、それぞれ 1.7×10^{-4} モル添加されている。また、この乳剤の化学熟成は硫黄増感剤と金増感剤が添加して行なわれた。前記の乳化分散物Aとこの塩臭化銀乳剤Dとを混合溶解し、以下に示す組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は銀換算塗布量を示す。

【0267】第二層から第七層の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬膜剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。また各層にCpd-2、Cpd-3、Cpd-4とCpd-5をそれぞれ全量が15.0mg/m²、58.0mg/m²、50.0mg/m²および11.0mg/m²となるように添加した。各感光性乳剤層の塩臭化銀乳剤には下記の分光増感色素をそれぞれ用いた。

【0268】青感性乳剤層

実施例1で用いた青色増感色素A、B、Cを以下の量用いた。(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては各々 1.4×10^{-4} モル、また小サイズ乳剤に対しては各々 1.7×10^{-4} モル添加した。)

【0269】緑感性乳剤層

実施例1で用いた緑色増感色素D、E、Fを以下の量用いた。(増感色素Dをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 3.6×10^{-4} モル、また増感色素Eをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-5} モル、また増感色素Fをハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては 2.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 2.8×10^{-4} モル添加した)

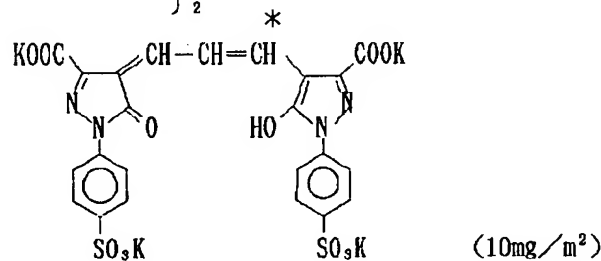
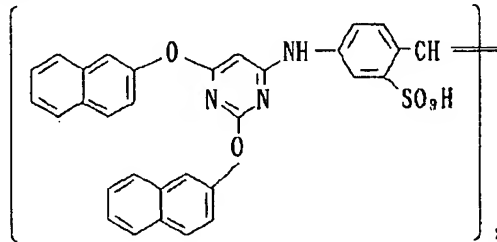
50 赤感性乳剤層

実施例1で用いた赤色増感色素G、Hを以下の量用いた。(ハロゲン化銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては各々 5.0×10^{-5} モル、また小サイズ乳剤に対しては 8.0×10^{-5} モル添加した。)

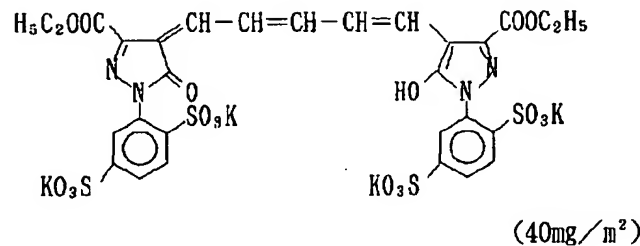
第五層(赤感層)には更に、下記の化合物をハロゲン化銀1モル当たり 2.6×10^{-2} モル添加した。

【0270】

【化46】



および



【0273】(層構成)以下に各層の組成を示す。数字は塗布量(g/m²)を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

支持体

※

第一層(青感性乳剤層)

前記の塩臭化銀乳剤D	0.20
ゼラチン	1.48
イエローカブラー(E x Y)	0.17
発色用還元剤(R-1)	0.20
溶媒(Solv-1)	0.79

【0274】

第二層(混色防止層)

ゼラチン	1.10
混色防止剤(Cpd-6)	0.11
溶媒(Solv-2)	0.19
溶媒(Solv-3)	0.07
溶媒(Solv-4)	0.25
溶媒(Solv-5)	0.09

※【0271】また青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層に対し、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり 3.6×10^{-4} モル、 3.0×10^{-3} モル、 2.5×10^{-4} モル添加した。また、青感性乳剤層と緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり、 1×10^{-4} モルと 2×10^{-4} モル添加した。また、イラジエーション防止のために、乳剤層に下記の染料(カッコ内は塗布量を表す)を添加した。

【0272】

【化47】

※ポリエチレンラミネート紙

〔第一層側のポリエチレンに白色顔料(TiO₂)と青味染料(群青)を含む〕

123

124

1, 5-ジフェニル-3-ピラゾリドン 0.03
(微粒子固体分散状態)

【0275】

第三層(緑感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤E(立方体、平均粒子サイズ0.55 μ mの大サイズ乳剤Eと、0.39 μ mの小サイズ乳剤Eとの1:3混合物(Agモル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0.10と0.08、各サイズ乳剤ともAqBr0.8モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に含有させた。)

0.20

ゼラチン 1.52

マゼンタカプラー(ExM) 0.24

発色用還元剤(R-1) 0.20

溶媒(Solv-1) 0.80

【0276】

第四層(混色防止層)

ゼラチン 0.76

混色防止剤(Cpd-6) 0.08

溶媒(Solv-2) 0.14

溶媒(Solv-3) 0.05

溶媒(Solv-4) 0.14

溶媒(Solv-5) 0.06

1, 5-ジフェニル-3-ピラゾリドン 0.02

(微粒子固体分散状態)

【0277】

第五層(赤感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤F(立方体、平均粒子サイズ0.5 μ mの大サイズ乳剤Fと、0.41 μ mの小サイズ乳剤Fとの1:4混合物(Agモル比)。粒子サイズ分布の変動係数は0.09と0.11、各サイズ乳剤ともAqBr0.8モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に極在含有させた。)

0.20

ゼラチン 1.50

シアンカプラー(ExC) 0.21

発色用還元剤(R-1) 0.20

溶媒(Solv-1) 0.81

【0278】

第六層(紫外線吸収層)

ゼラチン 0.62

紫外線吸収剤(UV-1) 0.39

色像安定剤(Cpd-7) 0.05

溶媒(Solv-6) 0.05

【0279】

第七層(保護層)

ゼラチン 1.01

ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体
(変性度17%) 0.04

流動パラフィン 0.02

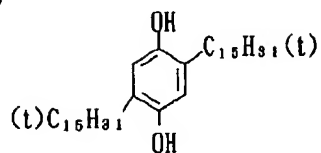
界面活性剤(Cpd-1) 0.01

【0280】

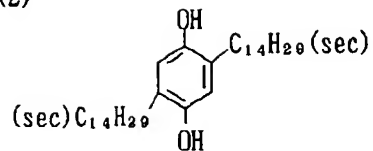
【化48】

(Cpd-6) 混色防止剤

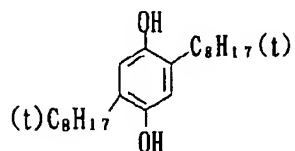
(1)



(2)

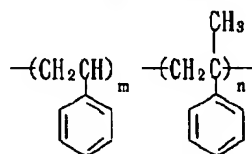


(3)



(1):(2):(3) の 1 : 1 : 1 混合物 (重量比)

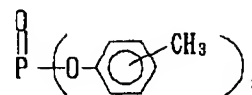
(Cpd-7) 色像安定剤



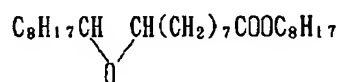
数平均分子量 600

m/n = 9/1

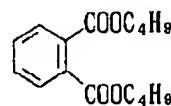
(Solv-2)



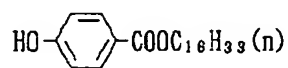
(Solv-3) 溶媒



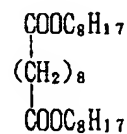
(Solv-4) 溶媒



(Solv-5) 溶媒



(Solv-6) 溶媒

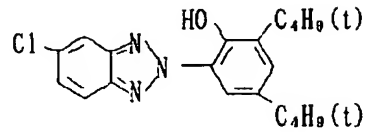


【0281】

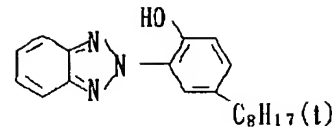
【化49】

(UV-1) 紫外線吸収剤

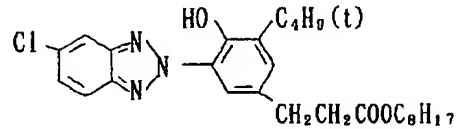
(1)



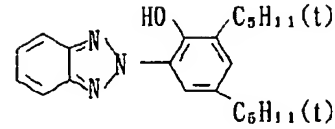
(2)



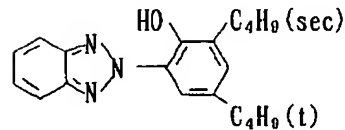
(3)



(4)



(5)



(1):(2):(3):(4):(5)=1:2:2:3:1 混合物 (重量比)

【0282】(層構成)以下に各層の組成を示す。数字は塗布量 (g/m²) を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。試料(400)に対してカプラー、発色用還元剤を表dに示したカプラー、発色用還元剤に等モ*

*ルで置き換えた以外は試料(400)の作製と全く同様にして試料(401)~(407)を作製した。

【0283】

【表4】

表4

試料 No.	シアン			マゼンタ			イエロー		
	カプラー	発色 現像主薬	添加量	カプラー	発色 現像主薬	添加量	カプラー	発色 現像主薬	添加量
400(比較例)	C-68	R-1	1.0	C-56	R-1	1.0	C-21	R-1	1.0
401(本発明)	"	D-1	1.0	"	D-1	1.0	"	D-1	1.0
402(")	"	D-4	1.0	"	D-4	1.0	"	D-4	1.0
403(")	"	D-8	1.0	"	D-8	1.0	"	D-8	1.0
404(")	"	D-14	1.0	C-63	D-14	1.0	"	D-14	1.0
405(比較例)	C-44	R-1	1.1	"	R-1	1.0	C-3	R-1	1.0
406(本発明)	"	D-1	1.1	"	D-1	0.9	"	D-1	0.9
407(")	"	D-4	1.1	"	D-4	0.9	"	D-4	0.9

添加量は感光材料400の各層の発色現像主薬に対するモル比で示した。

【0284】上記のように作製した全試料に対して、富士フイルム株式会社製F7H型感光計(光源の色温度3200°K)を使用してセンシトメリー用3色分解フィルターの階調露光を与えた。

【0285】露光後の試料を下記の処理液を用い、下記の処理工程にて処理を行なった。

※処理工程	温度	時間
現像	40°C	30秒
漂白定着	40°C	45秒
リンス	室温	90秒

【0286】

※
現像液(アルカリ活性化液)

水

600 ml

リン酸カリウム

40 g

129

130

KCl	5 g
ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸(30%)	4 ml
水を加えて	1000 ml
pH(25℃/水酸化カリウムにて)	12

【0287】

漂白定着液

水	600 ml
チオ硫酸アンモニウム(700g/リットル)	93 ml
亜硫酸アンモニウム	40 g
エチレンジアミン四酢酸鉄(III) アンモニウム	55 g
エチレンジアミン四酢酸	2 g
硝酸(67%)	30 g
水を加えて	1000 ml
pH(25℃/酢酸及びアンモニア水にて)	5.8

リンス液は実施例1で用いたリンス液を用いた。処理後 *【0288】
 のサンプルの最大発色濃度部を赤色光、緑色光、青色光 【表5】
 にて測定した。結果を表5に示す。 *

表5

試料 No.	シアン		マゼンタ		イエロー	
	Dmax	Dmin	Dmax	Dmin	Dmax	Dmin
400(比較例)	0.23	0.19	0.22	0.19	0.24	0.20
401(本発明)	1.02	0.19	1.36	0.19	0.76	0.20
402(")	0.91	0.19	1.29	0.20	0.75	0.19
403(")	0.76	0.20	1.11	0.18	0.63	0.19
404(")	0.70	0.18	0.96	0.18	0.61	0.20
405(比較例)	0.22	0.19	0.21	0.20	0.26	0.22
406(本発明)	1.12	0.19	1.26	0.19	0.69	0.19
407(")	1.01	0.20	1.22	0.19	0.65	0.20

【0289】表dから明らかなように、補助現像主薬を感光材料内に内蔵した重層の感光材料の場合にも高い発色濃度が得られることが分かる。また本発明の感光材料から得られる画像は色相や安定性の点で優れていることが分かった。

【0290】実施例3

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体表面に、コロナ放電処理を施した後ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗り層を設け、さらに3種の写真構成層を塗布して、以下に表す3層構成の印画紙(500)を作製した。塗布液は以下のようにして調製した。

第一層塗布液

カブラー(Y-1) 17g、発色用還元剤(R-1) 2

0g、溶媒(Solv-2) 80gを酢酸エチルに溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム及びクエン酸を含む16%ゼラチン溶液に乳化分散させて乳化分散物Dを調製した。乳化分散物Aと実施例2で用いた塩臭化銀乳剤Dとを混合溶解し、以下に示す組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は銀換算塗布量を示す。第二層及び第三層の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬膜剤としては、1-オキシ-3, 5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。また各層にCpd-2、Cpd-3、Cpd-4とCpd-5をそれぞれ全量が15.0mq/m²、60.0mq/m²、50.0mq/m²および10.0mq/m²となるように添加した。第一層の塩臭化銀乳剤には実施例2で用いた青色増感色素A、

B、およびCを実施例2で用いた量と同量用いた。また1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀1モル当たり 3.0×10^{-3} モル添加した。

(層構成) 以下に各層の組成を示す。数字は塗布量(g/m²)を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

第一層

前記の塩臭化銀乳剤D	0.20
ゼラチン	1.54
イエローカブラー(Y-1)	0.17
発色用還元剤(R-1)	0.20
溶媒(Solv-2)	0.84

【0292】

第二層

ゼラチン	3.25
媒染剤(Cpd-8)	3.30

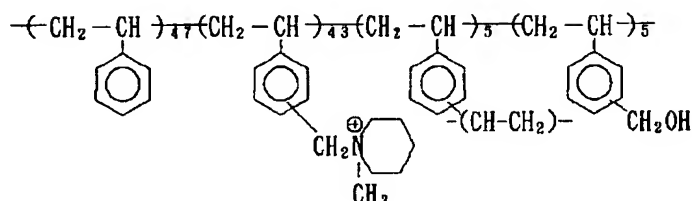
第三層(保護層)

ゼラチン	1.01
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度17%)	0.04
流動パラフィン	0.02
界面活性剤(Cpd-1)	0.01

【0293】

※ ※【化50】

(Cpd-6) 媒染剤



【0294】第一層の塗布液中の発色用還元剤を表6に示した発色用還元剤に等モルで置き換えた以外は試料(500)の作製と全く同様にして試料(501)を作製した。

【0295】また第一層の塗布液中の塩臭化銀乳剤Dを実施例2で用いた塩臭化銀乳剤Eに等銀量で置き換え、カブラー、発色用還元剤を表6に示すマゼンタカブラー、発色用還元剤に等モルで置き換えた以外は試料(500)と全く同様にして、試料(600)～(601)を作製した。塩臭化銀乳剤Eには実施例2で用いた緑色増感色素D、E、Fを実施例2で用いた量と同量用いた。

【0296】第一層の塗布液中の塩臭化銀乳剤Dを実施例2で用いた塩臭化銀乳剤Fに等銀量で置き換え、カブラーと発色用還元剤を表6に示すシアンカブラー、発色用還元剤に等モルで置き換えた以外は試料(500)と全く同様にして、試料(700)～(701)を作製し★

現像液

水

※す。

支持体

ポリエチレンラミネート紙

〔第一層側のポリエチレンに白色顔料(TiO₂)と青味染料(群青)を含む〕

【0291】

★た。塩臭化銀乳剤Fには実施例2で用いた赤色増感色素G、Hを実施例2で用いた量と同量用いた。

【0297】富士フィルム株式会社製FVH型感光計(光源の色温度3200°K)を使用して上記のように作製した試料(500)～(501)に対してはセンチメートル用青色フィルターで、試料(600)～(601)にはセンチメートル用緑色フィルターで、試料(700)～(701)にはセンチメートル用赤色フィルターで階調露光を与えた。

【0298】露光後の試料を下記の処理液を用い、下記の処理工程にて処理を行なった。

処理工程	温度	時間
現像	40°C	20秒
漂白定着	40°C	45秒
リンス	室温	45秒

【0299】

600 ml

133

134

リン酸カリウム	40 g
ジナトリウム-N, N-ビス(スルホナートエチル)	
ヒドロキシルアミン	10 g
KCl	5 g
ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸(30%)	4 ml
1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル	
-3-ピラゾリドン	1 g
水を加えて	1000 ml
pH(25℃/水酸化カリウムにて)	12

【0300】漂白定着液及びリンス液は実施例2で用いた現像液、漂白定着液及びリンス液を用いた。処理後のサンプルの最大発色濃度部を試料(500)～(501)に対しては、青色光、試料(600)～(601)に対しては、青色光、試料(700)～(701)に対しては緑色光、試料(700)～(701)に対しては赤色光にて測定した。結果を表6に示す。

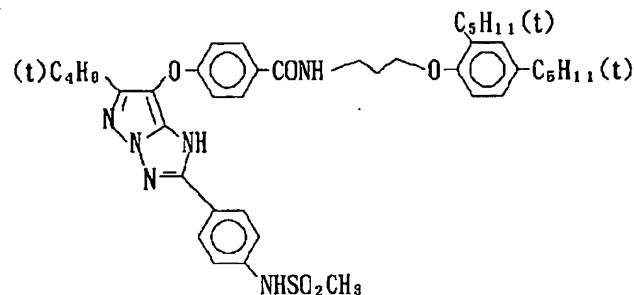
【0301】

【表6】

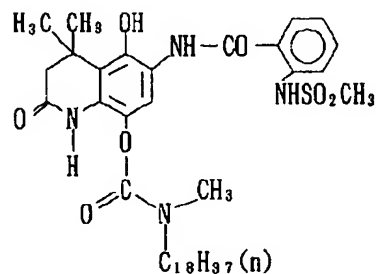
表 6

試料 No.	発色用還元剤	カプラー	最大発色濃度	備 考
500	R-1	Y-1	0.21	比較例
501	D-1	"	0.65	本発明
600	R-1	M-1	0.22	比較例
601	D-1	"	0.83	本発明
700	R-1	C-1	0.21	比較例
701	D-1	"	0.79	本発明

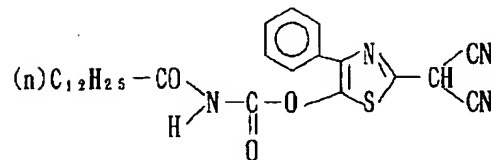
Y-1



M-1



C-1



【0302】表6から明らかなように、本発明の発色用還元剤を用いることにより、媒染剤を感光材料中に含有させた場合でも高い発色濃度が得られることが分かる。

【0303】実施例4

<感光性ハロゲン化銀乳剤の調製方法>良く攪拌しているゼラチン水溶液（水1000ml中に不活性ゼラチン30g、臭化カリウム2g）に、溶剤としてアンモニア・硝酸アンモニウムを溶剤として加えて75℃に保温し、ここに硝酸銀1モルを含む水溶液1000mlと、臭化カリウム1モルと沃化カリウム0.03モルを含む水溶液1000mlを78分かけて同時に添加した。水洗、脱塩の後、不活性ゼラチンを加えて再分散し、球相当径0.

76μのヨード含有率3モル%の沃臭化銀乳剤を調製した。球相当径は、コールターカウンター社のモデルTA-IIで測定した。上記乳剤に、56℃でチオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムを添加し、最適に化学増感した。この乳剤に各分光感度に相当する増感色素を、塗布液調液時に添加して感色性を与えた。

【0304】<水酸化亜鉛分散物の調製方法>一次粒子の粒子サイズが0.2μmの水酸化亜鉛の粉末31g、分散剤としてカルボキシメチルセルロース1.6gおよびポリアクリル酸ソーダ0.4g、石灰処理オセインゼラチン8.5g、水158.5mlを混合し、この混合物をガラスビーズを用いたミルで1時間分散した。分散

後、ガラスビーズを濾別し、水酸化亜鉛の分散物188 gを得た。

【0305】＜カプラーの乳化分散物の調製方法＞表7に示す組成の油相成分、水相成分をそれぞれ溶解し、60℃の均一な溶液とする。油相成分と水相成分を合わせ、1 lのステンレス容器中で、直径5 cmのディスペーサーのついたディゾルバーにより、10000 rpmで2 *

* 0分間分散した。これに、後加水として、表7に示す量の温水を加え、2000 rpmで10分間混合した。このようにして、シアン、マゼンタ、イエロー3色のカプラーの乳化分散物を調製した。

【0306】

【表7】

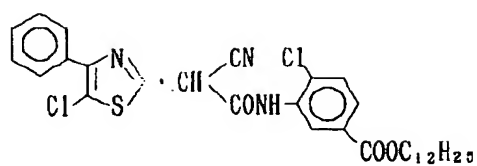
表7

		シアン	マゼンタ	イエロー
油	シアンカプラー (1)	6.00 g	—	—
	マゼンタカプラー (2)	—	6.31 g	—
	イエローカプラー (3)	—	—	5.72 g
相	現像主薬 (4)	5.11 g	5.11 g	5.11 g
	カブリ防止剤 (5)	3.0 mg	1.0 mg	10.0 mg
	高沸点溶媒 (6)	5.56 g	5.71 g	5.42 g
	酢酸エチル	24.0 ml	24.0 ml	24.0 ml
水相	石灰処理ゼラチン	12.0 g	12.0 g	12.0 g
	界面活性剤 (7)	0.60 g	0.60 g	0.60 g
	水	138.0 ml	138.0 ml	138.0 ml
	後加水	180.0 ml	180.0 ml	180.0 ml

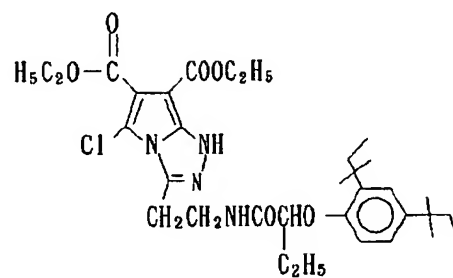
【0307】

【化51】

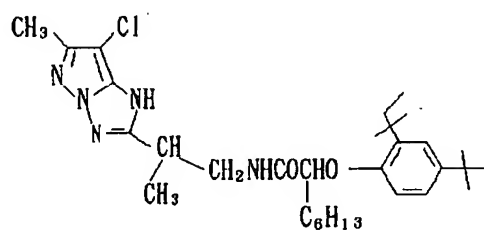
シアンカプラー(1)



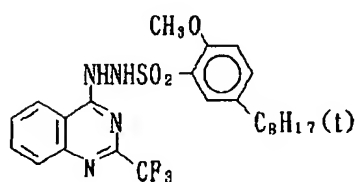
マゼンタカプラー(2)



イエローカプラー(3)



現像主薬(4)



【0308】

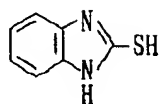
【化52】

(72)

特開平9-152701

141

カブリ防止剤(5)



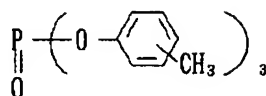
142

【0309】このようにして得られた素材を用いて、表8に示す多層構成の熱現像カラー感光材料801を作製した。

【0310】

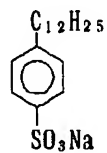
【表8】

高沸点溶媒(6)



10

界面活性剤(7)



20

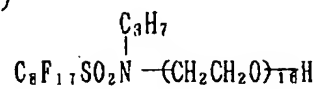
表8 感光材料801の構成

層 構 成	添 加 素 材	添加量 (mg/m ²)
第7層 保護層	石灰処理ゼラチン マツト剤 (シリカ) 界面活性剤 (8) 界面活性剤 (9) 水溶性ポリマー (10)	1000 50 100 300 15
第6層 中間層	石灰処理ゼラチン 界面活性剤 (9) 水酸化亜鉛 水溶性ポリマー (10)	375 15 1130 15
第5層 イエロー発色層	石灰処理ゼラチン 感光性ハロゲン化銀乳剤 増感色素 (12) イエローカプラー (3) 現像主薬 (4) カブリ防止剤 (5) 高沸点溶媒 (6) 界面活性剤 (7) 水溶性ポリマー (10)	銀換算 1450 692 3.65 458 409 0.8 434 48 20
第4層 中間層	石灰処理ゼラチン 界面活性剤 (9) 水溶性ポリマー (10) 硬膜剤 (11)	1000 8 5 65
第3層 マゼンタ発色層	石灰処理ゼラチン 感光性ハロゲン化銀乳剤 増感色素 (13) 増感色素 (14) 増感色素 (15) マゼンタカプラー (2) 現像主薬 (4) カブリ防止剤 (5) 高沸点溶媒 (6) 界面活性剤 (7) 水溶性ポリマー (10)	銀換算 993 475 0.07 0.71 0.19 347 281 0.06 314 33 14
第2層 中間層	石灰処理ゼラチン 界面活性剤 (9) 水酸化亜鉛 水溶性ポリマー (10)	1000 8 1130 5
第1層 シアン発色層	石灰処理ゼラチン 感光性ハロゲン化銀乳剤 増感色素 (16) 増感色素 (17) 増感色素 (18) シアンカプラー (1) 現像主薬 (4) カブリ防止剤 (5) 高沸点溶媒 (6) 界面活性剤 (7) 水溶性ポリマー (10)	銀換算 720 346 1.52 1.03 0.05 240 204 0.12 222 24 10
透明PETベース (102 μm)		

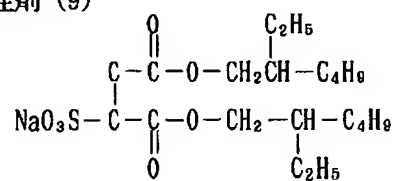
【0311】

【化53】

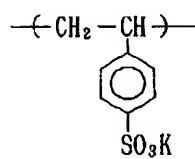
界面活性剤 (8)



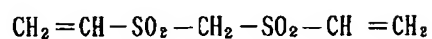
界面活性剤 (9)



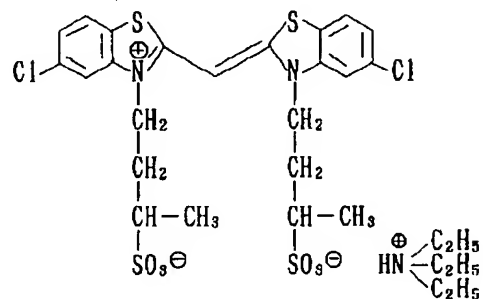
水溶性ポリマー (10)



硬膜剤 (11)



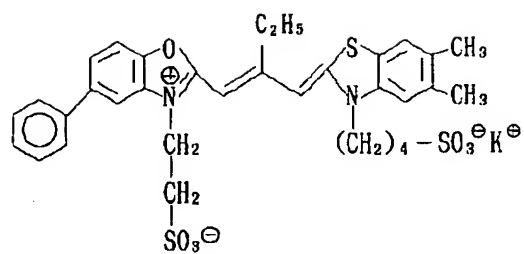
増感色素 (12)



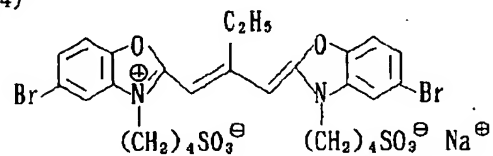
【0312】

【化54】

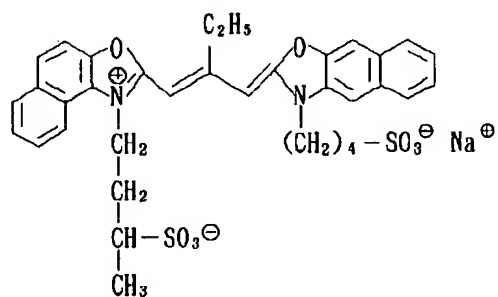
147
增感色素 (13)



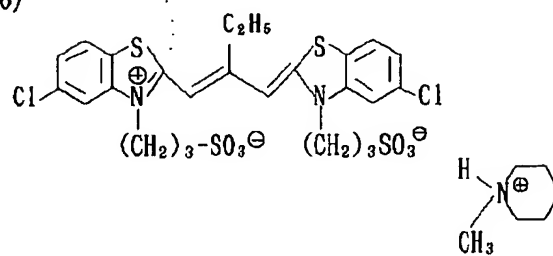
增感色素 (14)



增感色素 (15)



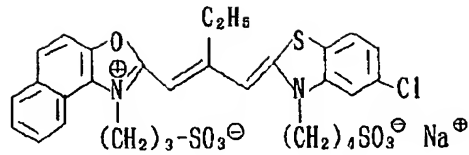
增感色素 (16)



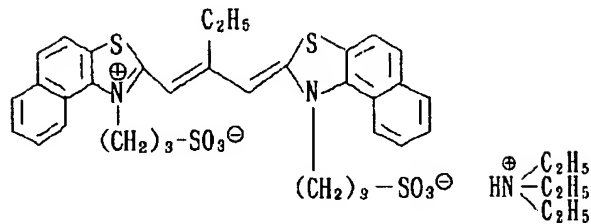
[0313]

[化55]

149
増感色素 (17)



増感色素 (18)



【0314】さらに、表9、10に示す内容の処理材料 * 【0315】

R-1を作製した。

* 【表9】

表9 処理材料R-1の構成

層 構 成	添 加 素 材	添加量(mg/m ²)
第4層 保護層	酸処理ゼラチン	220
	水溶性ポリマー (19)	60
	水溶性ポリマー (20)	200
	添加剤 (21)	80
	硫化パラジウム	3
	硝酸カリウム	12
	マツト剤 (22)	10
	界面活性剤 (9)	7
	界面活性剤 (23)	7
	界面活性剤 (24)	10
第3層 中間層	石灰処理ゼラチン	240
	水溶性ポリマー (20)	24
	硬膜剤 (25)	180
	界面活性剤 (7)	9
第2層 塩基発生層	石灰処理ゼラチン	2400
	水溶性ポリマー (20)	360
	水溶性ポリマー (26)	700
	水溶性ポリマー (27)	600
	高沸点溶媒 (28)	2000
	添加剤 (29)	20
	ヒタントインカリウム	260
	ニコリン酸クエニジン	2910
	キノリン酸カリウム	225
	キノリン酸ナトリウム	180
第1層 下塗層	石灰処理ゼラチン	280
	水溶性ポリマー (19)	12
	界面活性剤 (9)	14
	硬膜剤 (25)	185
透明支持体A (63μm)		

【0316】

※ ※ 【表10】

表10 支持体Aの構成

層 名 称	組 成 物	重量 (mg/m ²)
表面下塗り層	ゼラチン	100
ポリマー層	ポリエチレンテレフタレート	62500
裏面下塗り層	メチルメタクリレート-スチレン-2-エチルヘキシルアクリレート-メタクリル酸共重合体	1000
	PMMAラテックス (平均粒径12μ)	120
		63720

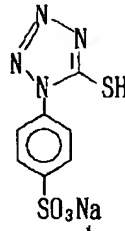
【0317】

50 【化56】

水溶性ポリマー (19) (カップパー)
κ-カラギーナン

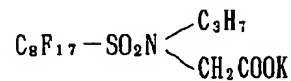
水溶性ポリマー (20) スミカゲル L-5H (住友化学(株)製)

添加剤 (21)

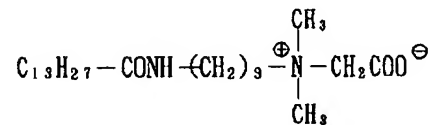


マット剤 (22) SYLOID 79 (富士デヴィソン製)

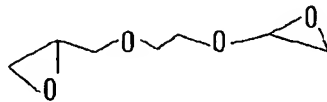
界面活性剤 (23)



界面活性剤 (24)



硬膜剤 (25)



水溶性ポリマー (26)

デキストラン(分子量7万)

水溶性ポリマー (27)

MPポリマー MP102 (クラレ(株)製)

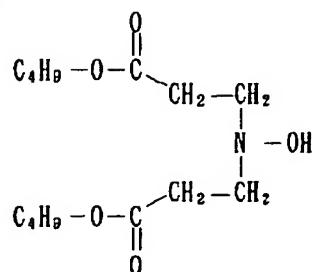
【0318】

【化57】

高沸点溶媒 (28)

塩パラ40 (味の素(株)製)

添加剤 (29)



変更した以外は801と全く同じ組成の感光材料802
～807をそれぞれ作製した。このようにしてできた感
光材料801～807に連続的に濃度の変化したB、
G、Rのフィルターを通して2500luxで0.01秒
露光した。この露光済の感材面に40℃の温水を15ml
/㎡付与し、処理シートと互いの膜面同志を重ね合わせ
た後、ヒートドラムを用いて83℃で30秒間熱現像し
た。処理後受像材料を剥離すると、感材側に露光したフ
ィルターに対応して、シアン、マゼンタ、イエローのカ
ラー画像が鮮明に得られた。処理直後にこのサンプルの
最高濃度部(Dmax)と最低濃度部(Dmin)をX-rite濃
度測定機で測定した結果を表12に示す。

【0320】

【表11】

【0319】次に、表11に示すとおり、現像主薬を 50

表11

感光材料 No.	使用現像主薬		
	第1層	第3層	第5層
801 (比較例)	(4)	(4)	(4)
802 (")	Ⓐ	Ⓐ	Ⓐ
803 (")	Ⓑ	Ⓑ	Ⓑ
804 (")	Ⓒ	Ⓒ	Ⓒ
805 (本発明)	D-1	D-1	D-1
806 (")	D-5	D-5	D-5
807 (")	D-8	D-8	D-8

添加量は801の各層と等モルになるようにした。

*【0321】

【表12】

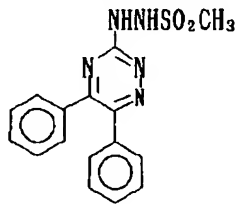
表12

感光材料 No.	D _{max}			D _{min}		
	C	M	Y	C	M	Y
801	0.21	0.25	0.28	0.03	0.04	0.06
802	0.22	0.23	0.27	0.03	0.04	0.05
803	0.21	0.26	0.28	0.03	0.04	0.06
804	0.22	0.24	0.27	0.03	0.04	0.05
805	1.21	1.23	1.24	0.24	0.26	0.29
806	1.10	1.12	1.14	0.24	0.27	0.28
807	1.09	1.13	1.15	0.24	0.26	0.28

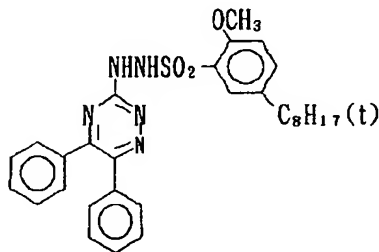
【0322】

※ ※【化58】

現像主薬 Ⓐ



現像主薬 Ⓑ



【0323】

【化59】

現像主薬 Ⓒ



【0324】表12の結果をまとめると、まず、比較例の現像主薬を用いたサンプル(801~804)では、ほとんど色素画像が得られない。これに対して本発明の現像主薬を用いたサンプル(805~807)では、デ

ィスクリミネーションに優れた画像が得られていることがわかる。以上より本発明の効果は明らかである。また、本発明の感光材料によれば、形成された色素の色相や安定性を大巾に改良しえた。

【0325】

【発明の効果】本発明の現像主薬を用いると発色性が著しく改良されると共に、色相が大巾に改良される。ここで色相が大巾に改良されるとは、形成された色素の吸収が著しくシャープになることである。また、生成した色素が解離体として非常に安定に存在するため安定な画像が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 田口 敏樹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内